

ISSN 0016-7770

Том 65, Номер 6

Ноябрь - Декабрь 2023



ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Журнал по всем теоретическим и прикладным аспектам
генезиса рудных месторождений.

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, номер 6, 2023

Распространенность углекислых подземных вод и углеводородов на месторождениях урана Хиагдинского рудного поля (Республика Бурятия) <i>И. Н. Солодов, М. В. Нестерова</i>	495
Эволюция редкометалльных Li–F гранитных магм в очагах рудно-магматических систем олово-вольфрамовых месторождений Тигрино и Забытого (Центральный Сихотэ-Алинь, Приморье) <i>О. А. Гаврюшкина, Е. Н. Соколова, С. З. Смирнов, Н. Н. Крук, А. В. Пономарчук, В. Г. Томас</i>	509
Минералогия, условия образования и генезис агрегатов самородных и сульфидных минералов Полдневского месторождения демантоида (Средний Урал) <i>В. В. Мурзин, Д. А. Варламов, Е. С. Карасева, А. Ю. Кисин</i>	528
Сульфидная минерализация карбонатно-силикатных жил в раннепротерозойских метабазах Северной Карелии: минеральные ассоциации, формы проявления серебра, флюидные включения <i>И. С. Волков, В. Ю. Прокофьев, В. М. Козловский, А. Н. Перцев</i>	551
Рудопроявления скандия в древней коре выветривания в Накынском кимберлитовом поле Якутии <i>П. А. Игнатов, Р. У. Еременко, А. В. Толстов, И. М. Овчинников</i>	579

УДК 553.07

Посвящается памяти
доктора геолого-минералогических наук
С.Ф. Винокурова

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ УГЛЕКИСЛЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД И УГЛЕВОДОРОДОВ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ УРАНА ХИАГДИНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ (РЕСПУБЛИКА БУРЯТИЯ)

© 2023 г. И. Н. Солодов^а, *, М. В. Нестерова^б, **

^аАкционерное общество “Атомредметзолото”, Москва, Россия

^бИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Старомонетный пер., 35,
Москва, 119017 Россия

*E-mail: INSolodov@armz.ru

**E-mail: Nestmv@igem.ru

Поступила в редакцию 13.03.2023 г.

После доработки 29.06.2023 г.

Принята к публикации 11.07.2023 г.

Обобщение, начиная с 1985 года, фондовых и опубликованных материалов по биогеохимическим, гидрогеохимическим, геохимическим, минералогическим исследованиям и изучению геохимии почв на урановых месторождениях Хиагдинского рудного поля Витимского уранового рудного района позволило установить генетическую связь глубинных холодных углекислых гидрокарбонатно-магнєвєх подземных вод, содержащих растворенные углеводороды (УВ), с урановым оруденением и рудосохранением. Прослежено сквозное проникновение эпигенетических УВ от зоны дезинтеграции гранитоидов фундамента через выше залегающие осадочные рудоносные и вулканогенно-осадочные породы, вплоть до перекрывающих их трещиноватых базальтов. Установлена повсеместно встречающаяся ассоциация: осветленная порода—УВ—сидериты—фосфаты урана U(IV). Углекислые гидрокарбонатно-магнєвєе подземные воды и аномальные содержания УВ в почвах могут быть дополнительными критериями выявления урановых месторождений витимского типа в Забайкалье.

Ключевые слова: урановое месторождение, углекислые подземные воды, углеводороды, сидерит, оруденение, рудосохранение, нефть в почвенном покрове

DOI: 10.31857/S0016777023060096, **EDN:** SEXUJV

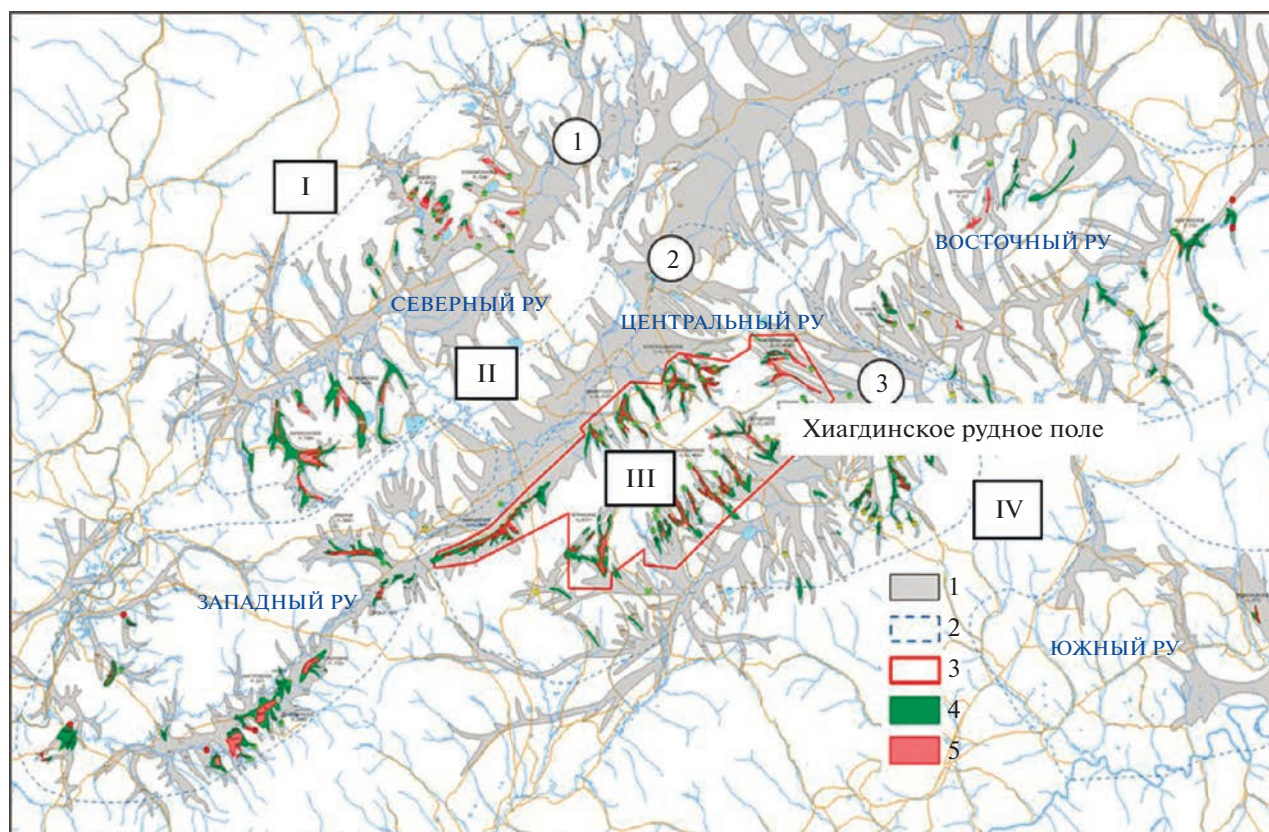
ВВЕДЕНИЕ

Забайкалье — крупнейший урановый рудный регион России, где сосредоточены 16 ураново-рудных районов, в пределах которых выявлено большое количество месторождений и рудопроявлений урана (Дзядок, Прохоров, 2021). Геологоразведочными работами выявлен Витимский урановый рудный район (УРР), состоящий из пяти рудных узлов (РУ) (фиг. 1): Западный, Северный, Восточный, Южный и Центральный (Добыча ..., 2022). Центральный РУ — Хиагдинское рудное поле (ХРП), включающее восемь месторождений на южном и северном склонах Байсыханского поднятия: Хиагдинское, Вершинное, Источное, Количканское, Кореткондинское, Намаруское, Дыбрыньское и Тетрахское. В настоящее время в процессе освоения скважинным подземным выщелачиванием (СПВ) находятся первые четыре месторождения и подготавливается к за-

пуску в отработку СПВ в 2023 году месторождение Дыбрыньское.

Кроме Витимского УРР наиболее перспективными для выявления месторождений гидрогенного типа являются урановые рудные районы: Бадинский, Джидинский и Еравнинский. В их пределах возможно выявление месторождений урана двух генетических типов: в неогеновых палеодолинах (витимский тип) и в мезозойских осадочных образованиях в приразломных депрессиях с зонами пластового окисления (Дзядок, Прохоров, 2021).

На практике в качестве основных поисковых критериев выявления кайнозойского гидрогенного уранового оруденения витимского типа используются: 1) распространение в области питания водоносных горизонтов гранитоидов с повышенным содержанием урана, как источника для образования урановых руд; 2) размещение осадочных отложений в речных палеодолинах эрозивно-тектонического происхождения; 3) рыхлые отложения



Фиг. 1. Витимский УПР. Центральный рудный узел – Хиагдинское рудное поле. Палеодолины первого порядка: Хойготская (1), Аталангинская (2) и Амалатская (3) и разделяющие их Северное (I), Центральное (II) Байсыханское (III) и Ингурское (IV) поднятия. 1 – палеодолины первого, второго и третьего порядков; 2 – рудные узлы; 3 – ХРП; 4 – некондиционные урановые руды; 5 – кондиционные урановые руды.

аллювиальных, пойменных, реже озерных фаций, обогащенных углефицированной органикой и сульфидами, как концентраторы урана; 4) экзогенно-эпигенетические окислительно-восстановительные изменения рыхлых пород – наличие восстановительного геохимического барьера для формирования урановых руд. По совокупности данных критериев в Витимском УПР выявлены Аталангинская, Дутакильская и Муясинская площади (Дзядок, Прохоров, 2021).

В недавних публикациях на примере месторождения Вершинное обоснована связь уранового оруденения на месторождениях Хиагдинского рудного поля с углекислыми гидрокарбонатными магнелиевыми подземными водами (Добыча ..., 2022; Солодов, Нестерова, 2022). В разрозненных статьях разных лет при изучении минерального состава и формирования урановых руд на месторождениях ХРП сообщается о находках углеводородов (УВ) и углеродистого вещества в зоне дезинтеграции гранитов фундамента, трещиноватых базальтах и в подстилающей их вулканогенно-осадочной толще джилдининской свиты (Мелков и др., 1985; Тарханова и др., 2014). В статье (Солодов, Карамушка, 2023) показано, что подземные

воды ХРП, относящиеся к Забайкальской провинции холодных ($1.5\text{--}4.7^\circ\text{C}$) углекислых подземных вод, содержат битумоиды, предельные и другие виды углеводородов. Неожиданным оказалось совпадение проекции урановых рудных тел на дневную поверхность с ореолами аномальных природных содержаний углеводородов нефтяного ряда в почвенном покрове на месторождениях Вершинное и Источное.

Цель данной статьи привлечь внимание специалистов в области гидрогенного уранового рудообразования к возможному появлению новых критериев выявления урановых месторождений витимского типа в Забайкалье – углекислые гидрокарбонатные магнелиевые подземные воды и углеводороды в почвенном покрове. Решению этой проблемы в определенной степени способствовали недавно вышедшие в свет статьи и неопубликованные материалы С.Ф. Винокурова (Винокуров и др., 2016; Винокуров, 2018¹; Винокуров, 2022), памяти которого и посвящена данная работа.

¹Винокуров С. Ф. Генетическая модель формирования уранового оруденения витимского типа. 2018 (неопубликованные данные).

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ УГЛЕКИСЛЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ХИАГДИНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

Байсыханское поднятие — Хиагдинское рудное поле. Породы фундамента на всем его протяжении преимущественно представлены гранитоидами витимканского комплекса, среди которых преобладают порфиробластовые биотит-рогово-обманковые и среднезернистые лейкократовые разновидности (Халдей и др., 1998). Данный массив является частью гнейсово-купольной структуры, сформировавшейся в позднем палеозое. Процесс гранитизации метаморфического субстрата в позднем палеозое сопровождался привнесением урана. Воздымание, продолжавшееся в течение миоцена, привело к размыву кор выветривания на водораздельных участках и заложению на его склонах по зонам тектонических нарушений овражно-балочной сети (палеодолины 2 и 3 порядка), поперечной речным Амалатской и Аталангинской палеодолинам (см. фиг. 1).

Урановое оруденение приурочено к овражно-балочным палеоруслам, наследующим разрывные тектонические нарушения СЗ простирания, сформировавшиеся в конце олигоцена (Рассказов и др., 2007). Палеодолины заполнены слабосортированными делювиально-пролювиально-аллювиальными отложениями. В это время 17–10 Ма (Million age) преобладал умеренно теплый гумидный климат.

Органическое вещество (ОВ) крайне неравномерно распределено в рудоносной терригенной пачке (нижняя джилдиндинская подсвита — $N_1^{2-3} dz_1$), залегающей на глинистом коллювии витимканских гранитоидов ($PZ_{2-3}v$), и в вышележащей вулканогенно-осадочной толще (верхняя джилдиндинская подсвита — $N_1^{2-3} dz_2$), в которой осадочные отложения представлены болотно-озерными фациями.

Рудовмещающие осадочные образования характеризуются большим разнообразием литологического состава и содержания ОВ: в краевых частях палеодолин и овражно-балочной сети притоков преобладают делювиально-пролювиальные комплексы ($C_{орг}$ 0.5–5.0%); наиболее широко распространенные русловые фации представлены пойменными глинисто-алевритовыми песками ($C_{орг}$ 1–4%) и песками стрежневой фации с гравием и галькой ($C_{орг}$ 0.8–1.5%); пойменные, старичные фации — пески, алевриты и глины ($C_{орг}$ от 2–3 до 21–25%); болотные фации — преимущественно тонкообломочные отложения с растительным детритом, фрагментами растений и торфом ($C_{орг}$ до 20–30%) (Самович и др., 2017). Важно подчеркнуть, что наиболее богатые урановые руды с площадной удельной продуктивностью до 50–75 кг/м² локализованы в песках с гравием и галькой стрежневой фации, в которых углефицированное ОВ содержится в наименьшем количестве — $C_{орг} \sim 1\%$. В отложениях с вы-

соким содержанием $C_{орг}$ до 20–30% обнаружены локальные участки с урановой минерализацией, не имеющей промышленного значения.

В конце миоцена и в плиоцене в результате нарастания латеральных растягивающих тектонических напряжений возникли каналы для поступления на поверхность базальтовой магмы. Ее многократные излияния, закончившиеся в конце эоплейстоцена, образовали мощный покров до 150 м (хойготская свита — $Q-N_2hg$), под которым погребены осадочные (ныне рудоносные) и вулканогенно-осадочные отложения джилдиндинской свиты.

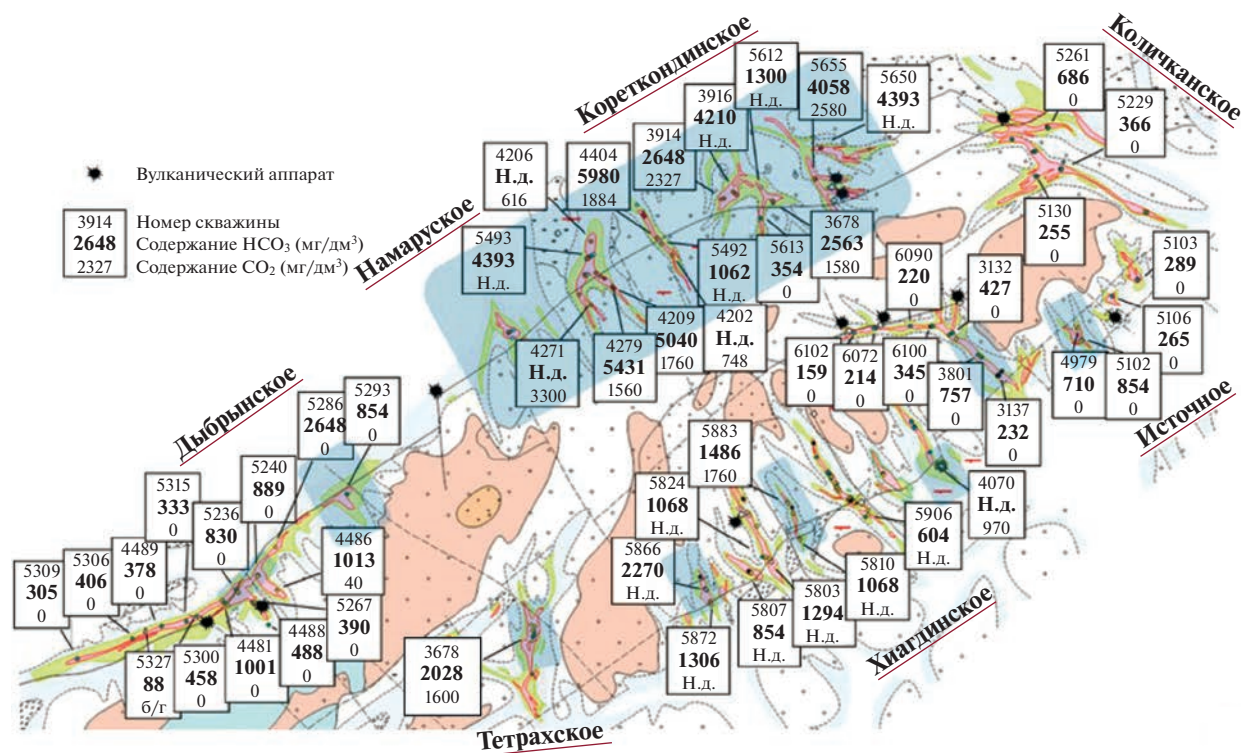
Базальтовый магматизм протекал в четыре этапа — в период с 9.5 до 0.6 Ма (Рассказов и др., 2007). Наиболее интенсивная тектономагматическая активизация проявилась в период последних двух циклов (5.0–3.0 и 1.8–0.6 Ма), когда значительная часть территории Байсханского поднятия была покрыта базальтовым покровом. Только в центральной части поднятия сохранились выходы гранитоидов на поверхность.

На территории ХРП выявлено 17 вулканических аппаратов центрального типа. Большинство вулканов погребено под покровом базальтов и на поверхности не проявлены.

В плейстоцен-голоценовый период в период с 2.5 Ма образовалась многолетняя мерзлота, распространяющаяся в настоящее время в пределах палеодолин на глубину 40–90 м. В последние 500 лет произошло несколько макроциклов и множество микроциклов оледенения и оттаивания.

Нашими исследованиями доказано (Солодов, Нестерова, 2022), что базальты разбиты трещинами и имеют глыбовое строение. До оледенения через базальты шла инфильтрация метеорных вод, что проявилось в окислении стенок трещин в базальтах и появлении в них участков желтых и красных охр. Многолетнемерзлые породы (ММП) также не являются водоупором, т. к. по данным режимных гидрогеохимических наблюдений установлено летнее опреснение подземных вод в рудоносном горизонте, что свидетельствует о существовании сезонных сквозных таликов. Во всех крупных палеодолинах установлен замедленный водообмен (Добыча ..., 2022). При этом проникновение с верховьев палеодолин в рудоносный горизонт кислородсодержащих метеорных вод не приводит к окислительному разрушению урановых руд. Ему препятствует, как мы предполагаем, поступление из фундамента восходящих углекислых подземных вод с высокой восстановительной способностью ($Eh -420 \dots -200$ мВ) (Солодов, Нестерова, 2022; Солодов, Карамушка, 2023).

Углекислые гидрокарбонатные магниевые и натриево-магниевые подземные воды повсеместно распространены на месторождениях Намаруское и Кореткондинское, где концентрации $НСО_3$ и свободного $СО_2$ достигают 6.0 и 3.6 г/дм³ соответственно (фиг. 2). На месторождениях Дыбрыньское, Тетрахское и Вершинное они обнару-



Фиг. 2. Урановые рудные залежи месторождений Хиагдинского рудного поля на склонах Байсыханского поднятия и области распространения углекислых гидрокарбонатно-магниевого подземных вод, выделенные на геолого-структурной карте светло-голубым цветом.

жены на отдельных участках рудных залежей, а на месторождении Хиагдинское на залежах X1, X4 и X5 и на месторождении Источное на залежи И1. При этом на месторождении Количканское углекислые воды не встречены, и урановые руды на этом месторождении в целом бедные. Преобладают значения удельной площадной продуктивности 5–10 кг/м² (Добыча ..., 2022).

Содержания гидрокарбоната и магния в подземных водах на месторождениях ХРП закономерно увеличиваются с возрастанием глубины залегания рудных залежей от 40 до 330 м. Между этими компонентами существует идеальная прямая зависимость концентрации Mg от содержания HCO₃, что позволило предположить существование на локальных участках рудных залежей восходящего потока подземных вод по зонам тектонических нарушений кристаллического фундамента (Солодов, Нестерова, 2022).

Важно отметить, что в действительности область распространения углекислых подземных вод более обширная, т. к. содержания гидрокарбоната и свободного углекислого газа занижены при отборе проб воды на изливе скважин при эрлифтной или насосной их прокачке.

Углекислые подземные воды на Байсыханском поднятии относятся к Витимо-Олекминской области (Гидрогеология ..., 1970) Забайкальской про-

винции холодных (1.4–4.7°C) углекислых гидрокарбонатных магниевого и кальций-магниевого подземных вод. Обнаружено около 300 источников этих вод. Они хорошо изучены. В подземных водах этого типа определены растворенные органические вещества, микроэлементы, радиоактивность, изотопный состав кислорода, углерода, урана и гелия. Во всех изученных источниках обнаружены в мг/дм³: C_{орг.} 2.5–65.5; нейтральные (0.1–0.9) и кислые (0.1–1.2) битумы; гумусовые (спирторастворимые) вещества – 0.6–5.5 (Шпейзер и др., 2004). Нафтенные кислоты не встречены.

В южной части Витимского плоскогорья в источниках углекислых вод Аршан и Муйсун обнаружено растворенное органическое вещество (1.44–6.25 мг/дм³), в составе которого определены кислые смолы, асфальтиты и кислые битумы (Макаров и др., 1985).

Также реконструированы условия формирования химического состава и растворенных органических веществ на месторождениях холодных углекислых минеральных вод Молоковка, Шиванда, Дарасун и Кука (Украинцев и др., 2021). В этих водах содержатся спирты различной структуры и дикарбоновые кислоты (табл. 1). Во всех пробах присутствуют ароматические соединения и фталаты. Сложные эфиры представлены в основном ди-(2-этилгексильным)-эфиром адипиновой кислоты.

Таблица 1. Углеводороды, обнаруженные в холодных углекислых минеральных водах, % (Украинцев и др., 2021)

Месторождение	Нормальные алканы	Разветвленные алканы	Спирты	Разветвленные спирты	Дикарбоновые кислоты	Ароматические соединения	Фталаты	Сложные эфиры	Неопред. вещества
Молоковка	4.32	14.44	11.7	0.22	0.68	5.82	3.8	55.98	3.04
Шиванда	5.51	16.54	16.91	0.62	2.38	4.43	5.35	46.59	1.7
Дарасун	5.01	19.75	6.55	0.48	0.7	2.29	2.38	58.96	3.86
Кука	2.51	10.84	8.1	0.11	0.68	3.91	3.37	68.6	1.89

Несмотря на различия в геологическом строении мест разгрузки минеральных вод, перечисленные источники связаны с гранитными массивами и приурочены к зонам тектонических разрывных нарушений СЗ простирания, так же как и углекислые воды на урановых месторождениях Хиагдинского рудного поля.

Происхождение углекислого газа и углеводородов в этих водах, весьма вероятно, связано с процессом гранитизации (Рябчиков, 1975; Украинцев и др., 2021; Плюснин, 2021; Пиковский, 2022), начавшимся в позднем палеозое и продолжающимся до сих пор. Присутствующие помимо углекислоты в газовой фазе метан и предельные углеводороды имеют abiогенную природу, на что указывает значение индекса ОЕР (odd-even predominance), близкое к единице (1.02–1.06). Исключение составляет источник Кука с индексом ОЕР 1.52.

Связь углеводородов с гранитами и гранитизацией метаморфических пород нередкое, хотя и остающееся дискуссионным явление. В монографии (Пиковский, 2023) приведено множество примеров нахождения залежей нефти в вулканических, магматических и метаморфических породах. Показательный пример – крупное скопление нефти в трещиноватых и выветрелых гранитах на месторождении “Белый тигр” в дельте р. Меконг на юге Вьетнама.

Особую роль в транспорте углеводородов в направлении к поверхности Земли играют глубинные разломы (Геннадиев и др., 2018₃). Такую роль в ХРП могут играть зоны разуплотнения в районе месторождений Намаруское и Кореткондинское с глубиной заложения 650 м и в осевой части (свод) Байсыханского поднятия с глубиной распространения зоны разуплотнения до 6 км (Ильичев и др., 1990).

Весьма низкие значения окислительного потенциала (E_h –420...–200 мВ; Кочкин и др., 2017₂; Солодов, Карамушка, 2023), измеренного в специально подготовленных образцах зерна методом А.К. Лисицина (1975), являются геохимической спецификой урановых руд витимского типа. Такие значения E_h не встречаются на гидрогенных урановых месторождениях Ферганской долины, Кызылкумского и Зауральского рудных районов,

Чу-Сарысуьской и Сырдарьинской провинций. На этих рудных объектах преобладают значения E_h –250...+25 мВ (Лисицин, 1975; Гидрогенные..., 1980; Лисицин и др., 1984; Солодов и др., 2005), которые создаются потенциал-задающими системами в контакте пластовой воды с углистым растительным детритом, твердыми битумами и растворенным сероводородом (Лисицин, 1975; Солодов, Карамушка, 2023).

Диапазон значений E_h –420...–200 мВ, установленный замерами окислительного потенциала в герметично упакованных пастах, приготовленных из образцов зерна с водой, подтвержден измерением окислительного потенциала *in situ* методом гидрогеохимического каротажа (Солодов и др., 2005) в гидрогеологической скважине 5263г на месторождении Дыбынское. E_h на глубине 124 м равен –340 мВ. Этот диапазон окислительного потенциала также подтверждается минеральными индикаторами. Основной рудный минерал нингиоит и часто встречающийся сидерит образуются в слабнокислой среде в интервале E_h –400...–200 мВ (Гарелс, Крайст, 1968; Kajitani, 1970).

В статье (Солодов, Карамушка, 2023) сделано предположение о возможной связи столь низких значений E_h с дисбалансом, вызванным более активной биогеохимической активностью водородных бактерий (средний балл 1.68) по сравнению со слабой активностью сульфат-редуцирующих бактерий (ср. балл 0.17) (Кочкин и др., 2017₂). То есть бактерии сульфат-редукторы не полностью потребляют атомарный водород, являющийся продуктом метаболизма водородных бактерий.

В научной литературе не найдены надежно обоснованные данные, подтвержденные измерениями E_h , объясняющие восстановительную способность растворенных жидких и газообразных УВ. Наоборот, преобладает мнение об отсутствии восстановительной способности УВ, большинство компонентов которых обладают гидрофобными свойствами и крайне низкой растворимостью в воде (Оборин и др., 2008). При этом природные УВ находятся в тесной ассоциации с множеством видов естественной подземной микрофлоры и бактериального сообщества, использующих углеводороды в качестве питательного и энергетического субстрата и образующих атомарный водород (Обо-

рин и др., 2008). Учитывая высокую проникающую способность эманационных углеводородных потоков (Геннадиев и др., 2018₃) в осадочном субстрате от зоны дезинтеграции гранитного фундамента до почвенного покрова, пара УВ + бактерии способна создавать весьма низкие значения Eh на участках преобладающей вертикальной миграции углекислого газа и УВ во всем геологическом разрезе урановых месторождений ХРП. Следует отметить, что концентраты урана углефицированные растительные остатки — неподвижны, тогда как УВ подвижны в рыхлых средах. И хотя УВ рассеяны в горных породах в виде выделений микронного размера, зато масса их значительная (Пиковский, 2023).

Примеры проявления этих УВ приводятся в следующих разделах статьи.

УГЛЕВОДОРОДЫ В ЗОНЕ ДЕЗИНТЕГРАЦИИ ГРАНИТОВ ФУНДАМЕНТА

Позднепалеозойские гранитоиды витимканского комплекса и менее распространенные на Байсханском поднятии протерозойские граниты баргузинского комплекса являются объемным источником урана (5–8 г/т; Коченов и др., 1997₂) в залежах месторождений ХРП. Нередко эпигенетические урановые рудопоявления обнаруживаются в зоне дезинтеграции гранитов. На локальных участках розовые мелко- и крупнозернистые лейкократовые и красные биотитовые порфировидные граниты становятся белесыми в результате выщелачивания и выноса глубинными углекислыми водами железа, магния, марганца, калия и других петрогенных элементов из породообразующих алюмосиликатов.

Кора выветривания в этих породах имеет типичный для гранитоидов двучленный профиль и состоит из верхней части, обогащенной каолинитом, и нижней зоны слабой смектитизации исходных (дорудных) хлоритизированных и эпидотизированных гранодиоритов. Литолого-петрографическими исследованиями доказано, что обесцвечивание и обеление гранитоидов произошло за счет выноса перечисленных выше элементов без участия гидротермальных растворов (Кочкин и др., 2017₁; Кочкин, 2020).

На месторождении Вершинное со стенки вертикальной трещины осветленного гранита в керне разведочной скважины отобран образец. В результате его исследования при помощи растровой электронной микроскопии и в просвечивающем электронном микроскопе, совместно с рентгено-спектральным микроанализом, в глобуле уранового минерала обнаружены микронные включения не диагностированного углеродсодержащего вещества округлой формы. Как пишут авторы статьи (Тарханова и др., 2014, стр. 11): “урановый минерал как бы обволакивает углеродистую почку”.

На этом же месторождении в прибортовой части палеодолины В1 в керне скважины 6020 на

глубине 196.9 м в зоне дезинтеграции осветленного гранита на вертикальной стенке трещины (фиг. 3а, 4 и 5) обнаружена корка темно-серого и черного цвета углеродистого вещества (фиг. 3б) в ассоциации с мелкими сферолитами сидерита (фиг. 3в). Точно такой же образец углеродистого вещества отобран из керна скважины 6013 на глубине 220.3 м (фиг. 4 и 5) в тальвеге палеооврага также в зоне дезинтеграции обеленных гранитов. Изучение этого образца в растертом виде с использованием экстракции n-гексаном в Лаборатории углеродистых веществ биосферы Географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова показало, что он на 96.9% состоит из легкого битума (1875 мг/кг), а полициклические ароматические углеводороды (ПАУ, полиарены) в составе битума содержатся в небольшом количестве — 3.1% (табл. 2). Индивидуальные ПАУ на 99% состоят из фенантрена.

УГЛЕВОДОРОДЫ В ОСАДОЧНЫХ И ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ДЖИЛИНДИНСКОЙ СВИТЫ

В рудоносном горизонте осадочных отложений нижней джилдиндинской подсвиты содержание растворенных газообразных УВ в поровых растворах керна разведочных скважин на месторождениях ХРП не изучалось. При этом известны единичные примеры обнаружения предельных и непредельных углеводородов, извлеченных из керна скважин термовакуумным способом на месторождениях Уч-Кудук и Букинай в Кызылкумском УРР, с суммарной концентрацией УВ $10\text{--}80 \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{кг}$ (Методы ..., 1985, стр. 272–277; Перевозчиков, Натальченко, 1985).

В схожей с ХРП геологической ситуации в южной части Восточного Прибайкалья на Усть-Селенгинском участке проявления термальных метан-содержащих углекислых подземных вод в миоценовых терригенных отложениях, залегающих на коре выветривания гранито-гнейсов, обнаружены пропитки кварцполевошпатового гравелитистого песка нефтеподобным битумом темно-коричневого и коричнево-черного цвета (Основы ..., 1993). Местами песок сцементирован битумом до песчаника. Содержание органического углерода: в битуминозном песке — 1.96%; в гранитогнейсах — 0.25%. Выход битума при его экстракции составил 4.5% от массы породы. Компонентным анализом битума установлены (%): масла — 51.65; смолы бензолные — 5.38; смолы спиртобензолные — 10.79; асфальтены — 29.28; кислоты асфальтеногенные — 2.90. Хроматография масел показала преобладание ароматических структур и присутствие смол. Ароматические УВ преобладают над метанонафтеновыми в 1.52 раза. Исследованием битума методом инфракрасной спектроскопии установлено, что образец представлен смесью высококонденсированных сильно окисленных ароматических УВ.

Очевидно, что в термальных водах растворимость и проникающая способность УВ в осадочных отложениях выше, чем при миграции в составе холодных подземных вод. Поэтому и высокая концентрация УВ в осадочных отложениях на Усть-Селенгинском участке заметна невооруженным глазом.

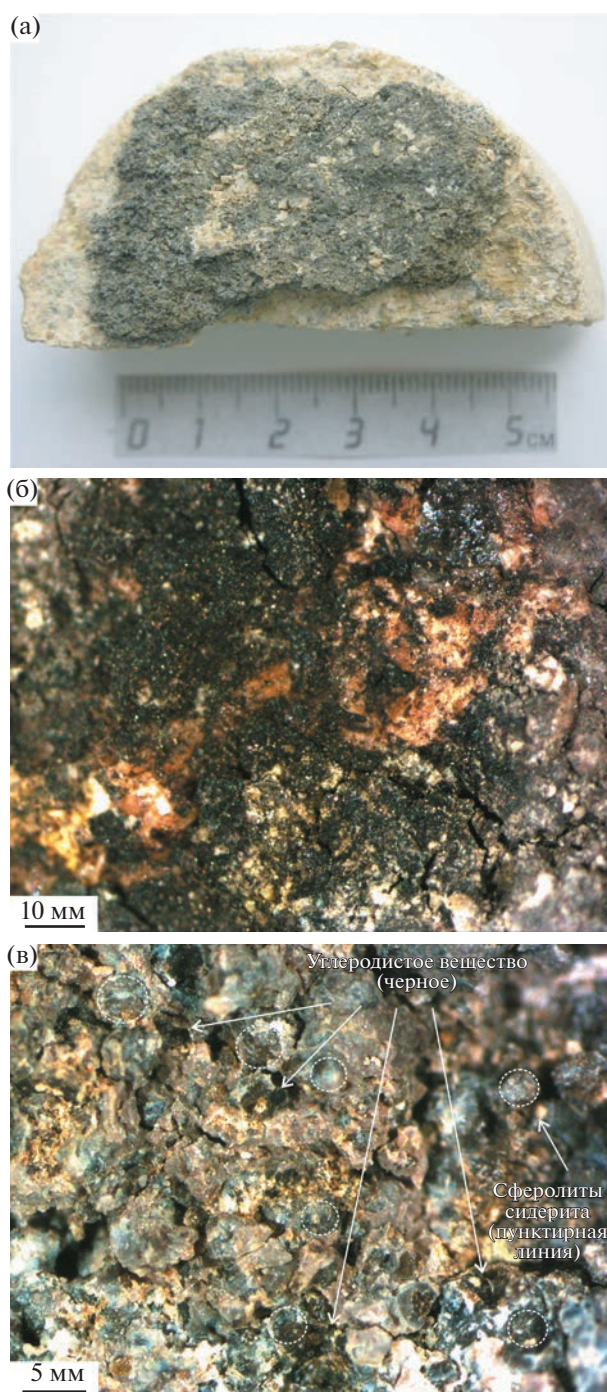
Единичные находки микровключений УВ в рассеянном виде, вероятно аллохтонного характера, присутствуют и в рудоносных горизонтах ХРП.

В верховье палеодолины В1 месторождения Вершинное в скважине 6049 (см. фиг. 4) ниже на 2.2 м подошвы базальтов в тонкослоистом темно-коричневом с углефицированным детритом алевролите обнаружено небольшое количество маслянистого битуминозного вещества (76 мг/кг) (см. табл. 2). ПАУ в его составе, занимающие по массе 9.6%, представлены примерно в равных количествах гомологами нафталина (40%) и фенантрена (52%).

Б.С. Никоновым в песчанике ниже подошвы туфов в скважине 6033 (см. фиг. 4 и 5) в глинистом цементе нелигитифицированного песчаника обнаружено углеродсодержащее вещество в двух видах: тонкие полоски и линзы; сферические образования, вероятно аллохтонного происхождения. Обе разновидности содержат вкрапленность пирита, который встречается в виде микроскопических глобулей. Скопления углеродсодержащего вещества в виде сферических образований развиты по периферии прослоев. Сферы имеют практически одинаковый размер 200–250 мкм и одинаковое зональное строение (фиг. 6). Границы сфер деформируются около крупных обломков, повторяя их очертания.

Изучение строения и состава фаз сферических образований выполнено на сканирующем электронном микроскопе “JSM-5610LV” с энерго-дисперсионной приставкой “JED-2300” без напыления препарата углеродом. Валовой состав однообразный, определялся в четырех сферах методом сканирования по площадкам примерно 150 × 150 мкм (фиг. 6). Средний состав приведен в табл. 3. В составе сфер, кроме углерода, отмечаются высокие содержания серы, железа и хрома. Сферы имеют зональное строение. Их краевая часть — черная кайма — состоит исключительно из углеродсодержащего вещества, без примесей и включений. Центральная часть сфер — это углеродсодержащее вещество с большим количеством посторонних фаз.

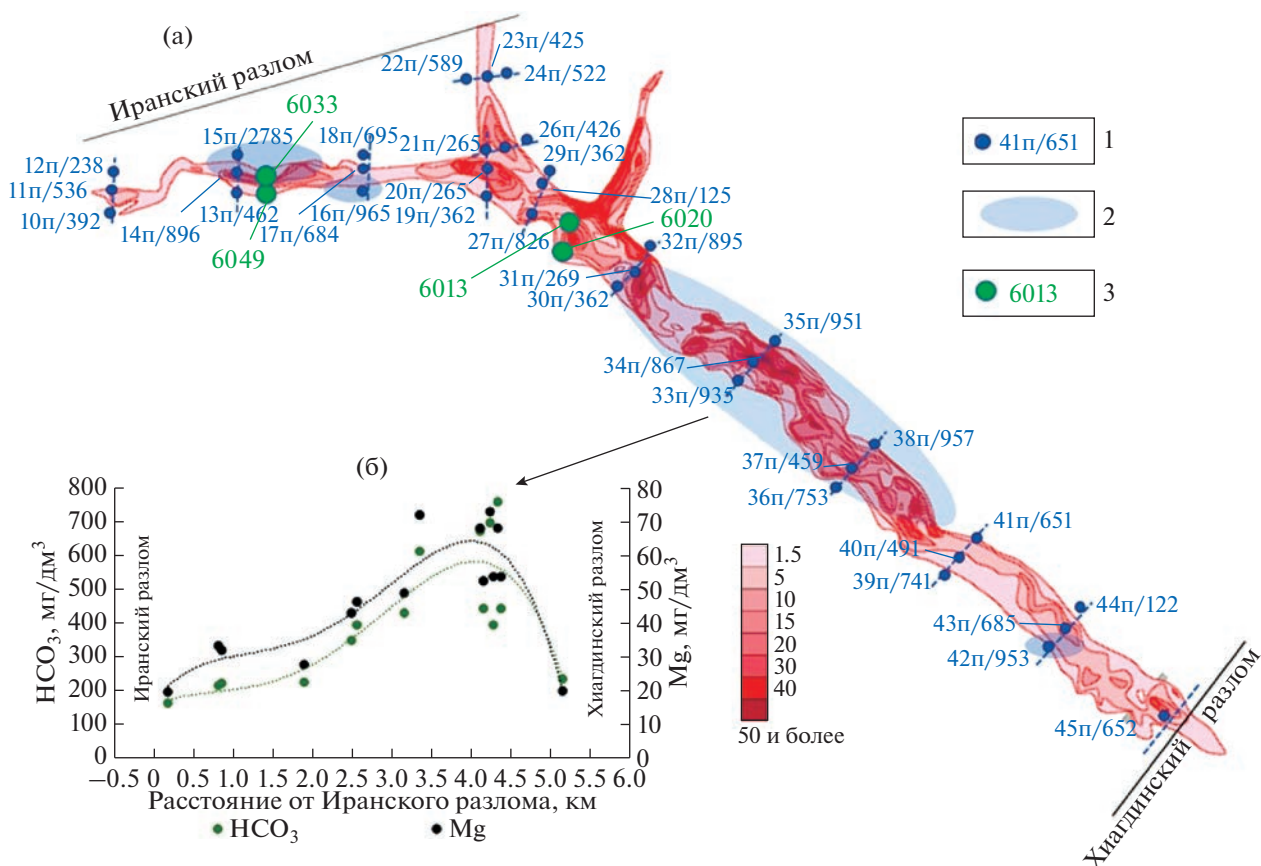
В центральной части сфер присутствуют кристаллические фазы микронных размеров, среди которых установлены пирит, хромсодержащая фаза, карбонаты и кварц. Пирит — основная фаза с четкими кристаллографическими очертаниями. Второй по значимости является хромсодержащая фаза. Она имеет расплывчатые границы с более темным углеродсодержащим веществом. При пересчете на Cr_2O_3 содержание изменяется от 5.8 до



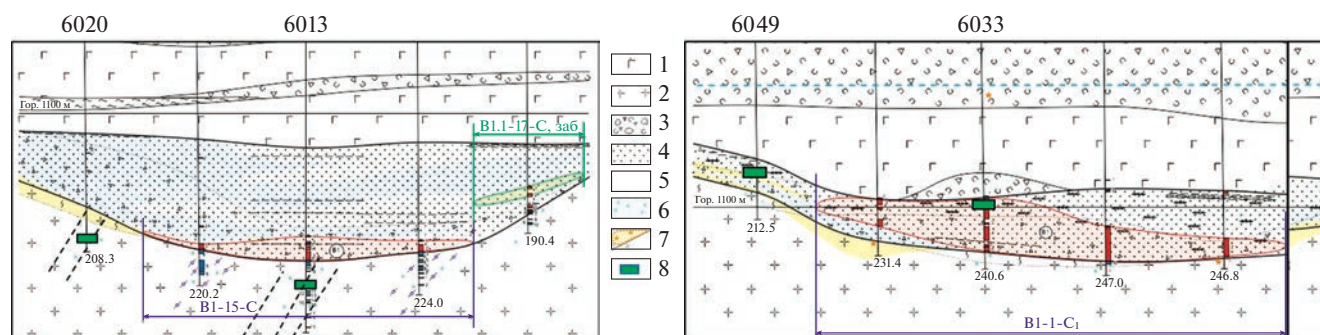
Фиг. 3. Корка углеродистого вещества в ассоциации со сферолитами сидерита на плоскости трещины осветленного гранита (а) и его микрофотографии при малом (б) и большом (в) увеличении. Образец, отобранный из скв. 6020 на глубине 196.9 м, аналогичен образцу 6013/220.3 (см. табл.2).

33.6%. Микронные зерна карбонатов и кварца — незначительная примесь.

На месторождении Дыбынское в скв. 5202 на глубине 192.3 м на 0.8 м ниже подошвы базальтов из прослоя интенсивно карбонатизированного



Фиг. 4. Масштабная нефтяная аномалия (а), совпадающая с аномалией углекислых гидрокарбонатно-магниевых подземных вод (б) и самыми богатыми урановыми рудами на карте удельной площадной продуктивности (в кг/м²) залежи В1 месторождения Вершинное. 1 – номер пробы/содержание нефти в мг/кг; 2 – область с содержанием нефти >800 мг/кг; 3 – скважина и ее номер, из керна которой отобраны образцы битуминозного вещества.



Фиг. 5. Поперечные рудно-геологические разрезы в центральной части (скв. 6013 и 6020 в разведочной линии РЛ89) и в верховье (скв. 6049 РЛ 113) рудной залежи В1. 1 – неоген-четвертичные базальты; 2 – верхнепалеозойские граниты; 3 – туфы и туфиты; 4 – алевроито-глинистые пески в нижней части пачки с щебнем и гравием; 5 – пески сероцветные; 6 – сочетание сероцветных и обеленных песков; 7 – реликтовые зоны окисления коры выветривания пород фундамента; 8 – образец углеводородного вещества.

(сидерит) разнотермического нелигифицированного песчанника отобран и изучен обломок углефицированной древесины коричневого цвета (фиг. 7). Содержащееся в нем легкое битуминозное вещество (625 мг/кг) содержит самое низкое из изученных образцов количество ПАУ (0.4%), в основном состоящее из фенантрена (96%) (см. табл. 2).

Битуминизацию углефицированных растительных остатков в кровле рудоносного горизонта можно объяснить совместно протекавшими процессами: продолжающимся преобразованием углефицированной органики на стадии раннего диагенеза и термическим воздействием излившейся базальтовой лавы и туфов на осадоч-

Таблица 2. Содержание битуминозных веществ (БВ) и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ)

Месторождение	Вершинное		Дыбынское
Скважина	6013	6049	5202
Глубина отбора образца, м	220.3	191.5	192.3
Описание образцов	Корки углеродистого вещества темно-серого и черного цвета на плоскостях трещин в осветленном граните	Алевролит темно-коричневый, тонкослоистый с углефицированным детритом на 2.2 м ниже подошвы базальтов	Углефицированная древесина коричневого цвета с полосами светло-коричневого цвета в сером разномерном карбонатизированном песчанике. На 0.8 м ниже подошвы базальтов
Битуминозные вещества (мг/кг)	1875	76	625
Тип БВ	легкий	маслянистый	легкий
Доля ПАУ в БВ (%)	3.1	9.6	0.4
ПАУ (мг/кг)	58 (100%)	7.3 (100%)	2.5 (100%)
Гомологи нафталина (C ₁₀ H ₈)	0.7 (1%)	2.9 (40%)	0.1 (4%)
Фенантрен (C ₁₄ H ₁₀)	57.3 (99%)	3.8 (52%)	2.4 (96%)
Пирен	0.002	0	0.002
Антрацен (C ₁₄ H ₁₀)	0	0	0.004
Тетрафен (бензоантрацен; C ₁₈ H ₁₂)	0.003	0.6 (8%)	0

ные отложения. Оба источника имеют автохтонный характер.

Часто встречающийся в верхней части рудоносного горизонта ниже подошвы базальтов и в теле глинистых и алевритовых отложений сидерит образовался при падении пластового давления и, соответственно, парциального давления CO₂ в железистых углекислых подземных водах. На месторождениях ХРП максимальные содержания ΣFe в мг/дм³ в подземных водах изменяются в широком диапазоне почти пропорционально содержанию гидрокарбоната: Количканское – 0.2; Источное – 1.2; Хиагдинское – 5.7; Тетрахское – 150; Дыбынское – 166; Вершинное – 240; Намаруское – 255; Кореткондинское – 780.

Образцы, в которых обнаружено битуминозное вещество, находятся в тесной ассоциации с осветленными и обеленными сероцветными и

желтоцветными терригенными отложениями. Осветление алевритов и песков, всего вероятнее, связано с длительной проработкой слабокислыми (pH ~ 5.5) углекислыми растворами, в которых конгруэнтно и инконгруэнтно растворяются Fe(II)-содержащие минералы (pH начала гидролиза Fe(II) > 6.0). Геохимическими исследованиями керна разведочных скважин на месторождениях Намаруское и Кореткондинское установлено, что обеление отложений сопровождается интенсивным извлечением из них железа, марганца, магния, молибдена и других петрогенных элементов (Никитина и др., 2012_{1,2}).

На месторождении Хиагдинское в вулканогенно-осадочной толще обнаружены твердые углеводородистые вещества – антраксолит и керит (Мелков и др., 1985). Показано, что рассеянные в этой толще фрагменты растительных остатков, прини-

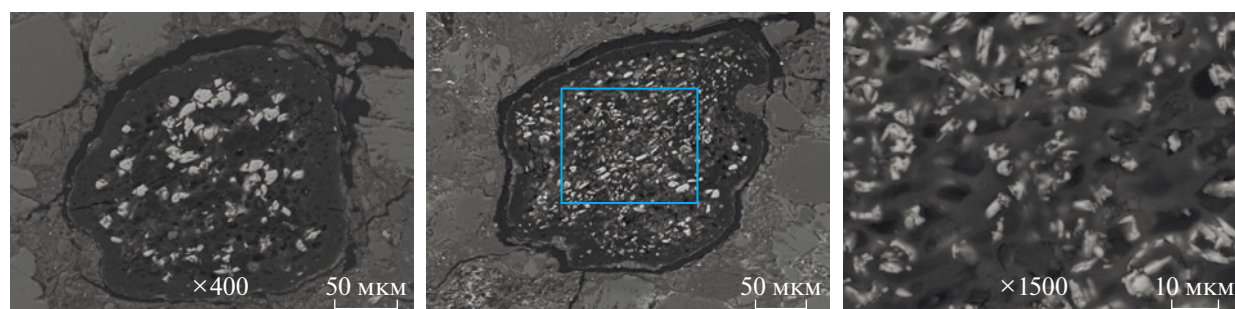
**Фиг. 6.** Сферы углеродистого вещества с детализацией внутреннего строения (шлиф 6033/213.6).

Таблица 3. Средний состав четырех сфер углеродистого вещества

Элемент	Мас. %	Ат. %
C	31.93	47.28
O	31.24	34.79
Mg	0.24	0.17
Al	2.11	1.39
Si	6.02	3.81
P	0.28	0.16
S	13.09	7.28
K	0.82	0.38
Ca	0.97	0.43
Ti	0.26	0.1
Cr	1.68	0.58
Fe	11.36	3.63

маемые за углефицированные (Успенский и др., 1985), являются псевдоморфозами заполнения, образованными твердым углеродистым веществом. Как утверждают авторы статьи (Мелков и др., 1985), УВ, не образуя крупных скоплений, широко распространены во всех литологических разностях толщи и в меньшей степени — в базальтах.

УГЛЕВОДОРОДЫ В БАЗАЛЬТАХ

На месторождении Вершинное при изучении рентгенофазовым анализом в сочетании с электронной микроскопией в белом тонком прослое (0.5 см) эпигенетически измененного на плоскостях трещин черного оливин-пироксенового базальта — в серых и белосветных новообразова-

ниях — обнаружены галлуазит, метagalлуазит, монтмориллонит, фосфаты урана и микронные выделения углеродистого вещества неустановленного состава (Тарханова и др., 2014). В переходной сероцветной зоне — между первичными черными базальтами и полностью измененными, осветленными базальтами — отмечается “...обилие выделений сидерита и кальцита...” (Тарханова и др., 2014, стр. 12).

На месторождении Октябрьское Витимского УРР при оценке баланса вещества определено, что обеление базальтов сопровождается тотальным выносом элементов в оксидной форме (%): FeO — 96; MgO — 90, CaO — 70, Fe₂O₃ — 65, Na₂O — 40, SiO₂ — 40, сопровождающееся обогащением титаном и алюминием (Коченов и др., 1997₁). В обеленных базальтах установлены обычные для месторождений ХРП содержания урана 0.0n — 0.п, концентрирующиеся исключительно в каймах осветления.

Механизм обеления базальтов носит дискуссионный характер. Авторы статьи (Коченов и др., 1997₁) относят его к гипергенному процессу, а Б.Т. Кочкин (2020) — к гидротермальному. Не вдаваясь в эту дискуссию, отметим, что однозначно имеет место наложенный процесс с участием углекислых УВ-содержащих подземных вод. На это указывает постоянно встречающаяся в геологическом разрезе на месторождениях ХРП ассоциация — осветленная матрица + УВ + сидериты + фосфаты U(IV). Сидеритизация свидетельствует о том, что восстановительное осаждение фос-



Фиг. 7. Сидерит (белое), пропитывающий древесные остатки послойными и секущими выделениями, в сером мелкозернистом глинистом нелитифицированном песчанике. Прозрачно-полированный шлиф 5202/192.3 при одном никеле.

фатов урана происходило при весьма низких значениях окислительного потенциала.

УГЛЕВОДОРОДЫ В ПОЧВЕННОМ ПОКРОВЕ

На стадии разведки в 2009–2012 гг. месторождений Источное и Вершинное при проведении почвенной съемки по ГОСТ 17.4.3.01-83 и ГОСТ 17.4.4.02-84 в почвенном покрове обнаружены углеводороды нефтяного ряда. До проведения этих исследований на данной территории хозяйственная деятельность не велась. Месторождения расположены в лиственничной тайге на расстоянии 80 и 110 км от ближайших населенных пунктов Романовка и Богдарин. Т.е. техногенное загрязнение почв практически исключено.

Рельеф на территории месторождений представляет собой чередование невысоких хребтов-увалов с межгорными впадинами с абсолютными отметками 1200–1400 м и 800–1150 м. Глубина протаивания грунтов в зависимости от экспозиции склонов – 0.5–6.0 м. На возвышенных участках развиты охристые, темные и светлые горные мерзлотно-таежные торфянисто-перегнойно-глеевые почвы (фиг. 8а), а в пониженных участках рельефа преобладают низинные мерзлотно-болотные торфяные почвы (фиг. 8б).

На месторождении Источное почвенная съемка выполнена в октябре 2009 года одновременно с завершением геологоразведочных работ.

Из верхнего слоя почв “А” (см. фиг. 8а), представленного коричневатого-темно-серым средним заторфованным суглинком с растительными остатками, с шагом 150 м отобраны образцы. В них определен концентрат углеводородов нефти методом извлечения эмульгированных и растворенных нефтяных компонентов экстракцией четыреххлористым углеродом с хроматографическим их отделением от сопутствующих органических соединений других классов на колонке, заполненной оксидом алюминия. Массовая концентрация углеводородов нефти в изученных пробах определена ИК-спектрофотометрией.

Самое высокое суммарное содержание нефтяных фракций установлено в одной пробе почвы – 3600 мг/кг (фиг. 9б). В остальных 74 пробах содержание нефти изменяется от 35 до 1423 мг/кг. Т.е. углеводороды нефтяного ряда распространены по всей площади горного отвода.

Аномалии углеводородов с содержанием >500 мг/кг ориентированы в северо-западном направлении, так же как и рудные залежи месторождения, и почти совпадают в плане с их контурами (см. фиг. 9а и б). Они никак не коррелируют с рельефом поверхности и гидрографической сетью на месторождении Источное (см. фиг. 9в). Их возникновение нельзя объяснить техногенным воздействием, связанным с разведочными буровыми работами. Такие аномалии весьма локальные (десятки квадратных метров) и они закономерно распределены по пло-

щади геологоразведочных работ. Также следует обратить внимание на то, что большинство проб отобрано за пределами площади буровых работ.

Профили опробования почв на месторождении Вершинное расположены на расстоянии 500 м (см. фиг. 4). Самое высокое содержание нефти в пробе 15п 2785 мг/кг рядом со скважиной 6033, в которой обнаружены сферы углеродистого вещества (см. фиг. 6). Во всех остальных 35 пробах содержание нефти изменяется от 122 до 1244 мг/кг. УВ также определены в фоновой пробе 46п за пределами ураново-рудной залежи в количестве 132 мг/кг. Аномально высокие содержания нефти >800 мг/кг приурочены к зоне с максимальной продуктивностью урановых руд (см. фиг. 4а) и точно совпадают с гидрокарбонатно-магниевого аномалией подземных вод (см. фиг. 4б).

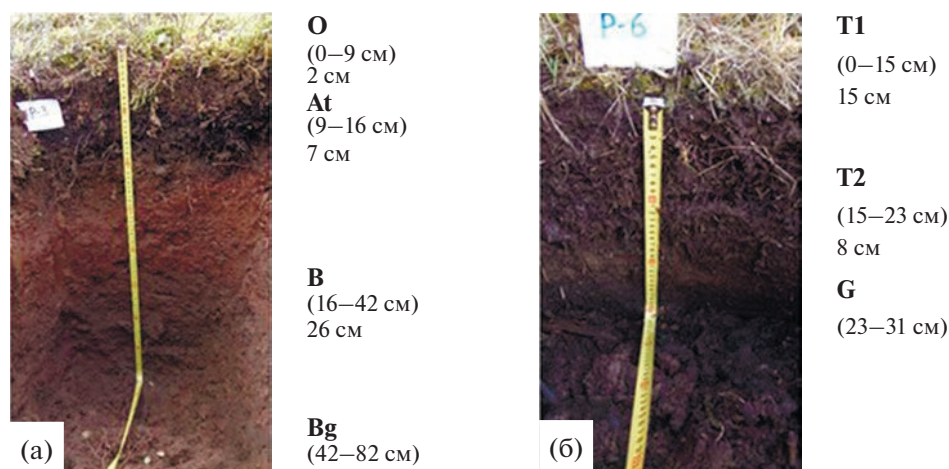
Следует отметить, что аномалии HCO_3 в подземных водах и УВ в почвах пространственно не связаны с Хиагдинским и Иранским разломами СВ-простираения, а совпадают с древними (относительно урановых руд) разрывными нарушениями СЗ-направления, которые палеодолины nasledуют.

Изучение углеводородного состояния (УВС) почв в природных ландшафтах вне зон техногенного воздействия показало, что в торфяниках часто присутствуют УВ. Торфы содержат неспецифические компоненты гумуса (торфяные липиды) и в большом количестве битумы, ПАУ, УВ газы, n-алканы, 4-ядерные соединения, нечетные гомологи алканов с суммарным содержанием УВ, близким к их содержанию в почвах на месторождениях Источное и Вершинное (Качинский и др., 2014; Геннадиев и др., 2018^{1, 2}; Пиковский, 2023). При этом отмечается, что УВС торфяников в свое время было слабо изучено из-за больших трудностей диагностики углеводородных компонентов (Геннадиев и др., 2018²).

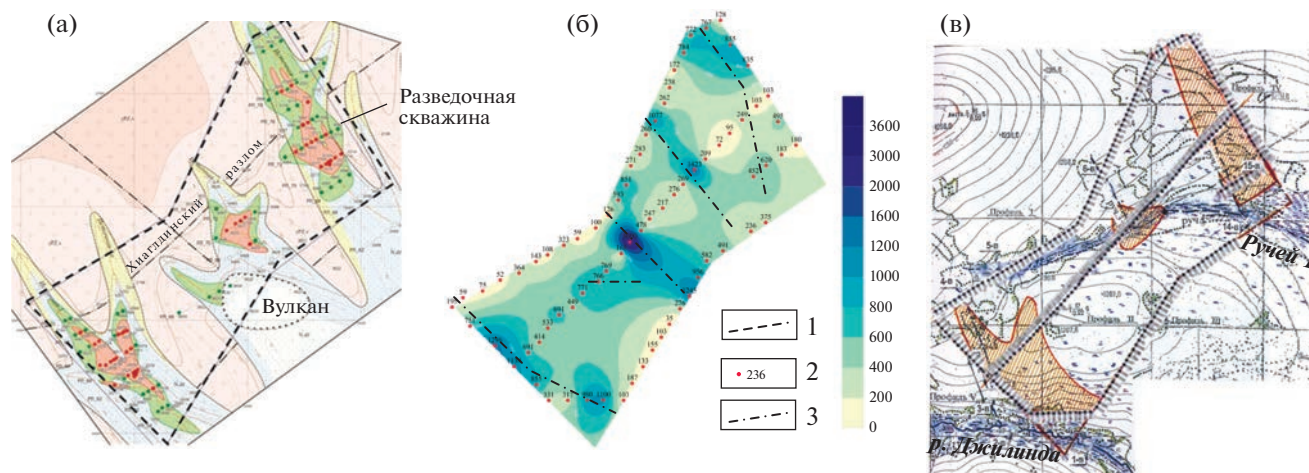
Участки техногенного загрязнения почв нефтепродуктами, возникающего при обеспечении работы буровой и иной техники, обычно имеют значительно большие содержания УВ – 10–100 г/кг (Оборин и др., 2008; Яковлев и др., 2013; Качинский и др., 2014; Околелова и др., 2019; Пиковский, 2023). Это позволяет обнаруженные на исследуемых месторождениях УВ отнести к природным образованиям.

Остается неясной установленная связь УВ аномалий с урановой рудоносностью палеодолин при наличии льдистой многолетней мерзлоты, которая считается непроницаемым экраном для углеводородов.

Атмогеохимическими исследованиями на месторождении Хиагдинское показано, что над рудными телами формируются ореолы рассеяния радона, которые уверенно обнаруживаются в почвенном воздухе (Плюснин и др., 2005). Следовательно, многолетние мерзлые породы (ММП) не являются экраном по крайней мере для этого газового компонента. В монографии



Фиг. 8. Основные типы почв на территории изученных месторождений. (а) горная мерзлотно-таежная торфянисто-перегнойно-глеевая почва. Слои: О (0–9 см) – подстилка мохово-лиственничная; At (9–16 см) – коричневатого-темно-серый средний суглинок заторфованный, растительные остатки средней степени разложения; В (16–42 см) – коричневатого-бурый средний суглинок с включениями дровины и корней растительности; Bg (42–82 см) – бурого-серо-сизый тяжелый суглинок с редкими включениями корней растительности и обильным присутствием дровины и щебня; (б) низинная мерзлотно-болотная торфяная почва. Слои: Т1 (0–15 см) и Т2 (15–23 см) – коричнево-серый и бурый-коричневый торф, рыхлый, слабой и средней степени разложения; G (23–31 см) – серо-сизый средний суглинок с обильными включениями щебня.



Фиг. 9. Рудные залежи на геолого-структурной карте (а), содержание углеводородов нефти в почвенном покрове (б), рельеф поверхности и гидрография территории (в) месторождения Источное. 1 – контур горного отвода; 2 – точки отбора проб почв и содержание нефти в мг/кг; 3 – предполагаемые разрывные нарушения.

(Основы ..., 1993) приведены различные примеры проникновения УВ через ММП и сделан вывод: ММП не являются абсолютно непроницаемыми для УВ. УВ при миграции к поверхности могут накапливаться в ММП в виде кристаллогидратов и при изменении внешних условий проникать на поверхность.

Наиболее вероятно, УВ в почвах на характерных месторождениях имеют два источника – автохтонный и аллохтонный. Второй следует отнести к эманиционному типу углеводородного состояния почв в зонах с высокой геодинамической активностью (Геннадиев и др., 2018_{2,3}).

Район ХРП относится к территории восьмибальной сейсмической активности. Например, только в период с 01.01.2012 по 10.04.2013 в Восточном Прибайкалье зафиксировано 194 землетрясения разной магнитуды. В периоды этих событий льдистая мерзлота растрескивается и становится газопроницаемой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экзогенные эпигенетические (гидрогенные) месторождения урана палеодолинного типа Хиагинского рудного поля (ХРП) привлекают вни-

мание ученых в связи с тем, что рудообразование на этих месторождениях протекает в близосовременных условиях и существует уникальная возможность изучать этот процесс “вживую”. По данным U-Pb-изотопии, возраст урановых руд оценивается в 12.0–1.5 Ма (Голубев и др., 2017, 2021; Golubev et al., 2020). В статье (Солодов, Карамушка, 2023) по результатам гидрогеохимических исследований на месторождении Вершинное установлено современное накопление урана в восстановительном геохимическом барьере.

Проведенное обобщение разрозненных опубликованных и неопубликованных материалов по урановым месторождениям ХРП, начиная с 1985 года, позволяет сделать следующие выводы.

1. На урановых месторождениях ХРП обнаружено сквозное проникновение углеводородов от гранитного фундамента до почвенного покрова, связанное с широко распространенными на Байсханском поднятии восходящими холодными углекислыми гидрокарбонатно-магниевыми подземными водами, содержащими растворенные углеводороды.

2. Твердые углеводороды в рассматриваемых рудоносных терригенных отложениях представлены сингенетичными формами частичного или полного замещения углефицированной растительной органики и эпигенетичными конденсированными УВ в виде капель микронного размера.

3. Во всех типах пород и осадочных отложений просматривается ассоциация: осветленная порода—эпигенетические углеводороды—сидериты—фосфаты четырехвалентного урана.

4. Тесная пространственная связь залежей богатых урановых руд с проявлениями глубинных углекислых гидрокарбонатно-магневых вод — обладающих высокой восстановительной способностью — может рассматриваться как новый, гидрогеологический критерий выявления урановых месторождений витимского типа.

5. Пространственное совпадение проекций контуров рудных тел на дневную поверхность с аномалиями УВ в почвенном покрове может оказаться новым критерием поиска урановых месторождений витимского типа. Для обоснования этого критерия необходимо провести изучение УВ с использованием всего аналитического арсенала методов для разграничения природных и техногенных проявлений УВ, а среди природных образований установить долю афтохтонных и аллохтонных источников УВ в почвах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают особую признательность И.В. Викентьеву за рекомендации по улучшению текста статьи и рецензентам за полезные замечания.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Винокуров С.Ф., Стрелкова Е.А. Условия образования палеодолинных месторождений в осадочно-вулканогенных отложениях верхнего эоцена-нижнего олигоцена Болгарии // Геология рудн. месторождений. 2016. Т. 58. № 2. С. 171–188.
- Винокуров С.Ф. Типизация гидрогенных месторождений урана // Геология рудн. месторождений. 2022. Т. 64. № 1. С. 113–134.
- Гаррелс М.Р., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Изд. “Мир”, 1968. 370 с.
- Геннадиев А.Н., Загоронья Ю.А., Пиковский Ю.И., Смирнова М.А. Алканы как компоненты углеводородного состояния почв: поведение, индикационное значение // Почвоведение. 2018₁. № 1. С. 37–47.
- Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Смирнова М.А. Углеводородное состояние почв в ландшафтах: генезис, типизация // Вестник Московского университета. Серия 5. География. 2018₂. № 6. С. 3–9.
- Геннадиев А.Н., Киселева А.Ю., Пиковский Ю.И., Смирнова М.А. Влияние геологического фактора на полимеры в почвах // Почвоведение. 2018₃. № 8. С. 977–984.
- Гидрогеология СССР. Том XXII. Бурятская ССР // М.: Недра, 1970, 432 с.
- Гидрогенные месторождения урана / Под ред. А.И. Перельмана М.: Атомиздат, 1980. 270 с
- Голубев В.Н., Чернышев И.В., Чугаев А.В. и др. U-Pb системы и изотопный состав урана в урановом месторождении “песчаникового” (палеодолинного) типа: месторождение Дыбын, Витимский урановорудный район, Россия // Геология рудн. месторождений. 2013. Т. 55. № 6. С. 467–480.
- Голубев В.Н., Тарасов Н.Н., Чернышев И.В. и др. Пострудные процессы миграции урана в месторождениях “песчаникового типа”: ²³⁴U/²³⁸U, ²³⁸U/²³⁵U и U-Pb-изотопная систематика руд месторождения Намару, Витимский район, Северное Забайкалье // Геология рудн. месторождений. 2021. Т. 63. № 4. С. 297–310.
- Дзядок С.А., Прохоров Д.А. Перспективы выявления месторождений урана песчаникового типа в Забайкалье // Труды Пятого Международного симпозиума “Уран: геология, ресурсы, производство”. М.: ФГБУ “ВИМС”, 2021, 53–61 с.
- Добыча урана подземным выщелачиванием в криолитозоне / Под ред. И.Н. Солодова. М.: ZetaPrint, 2022. 183 с.
- Ильичев А.В., Данковцев Р.Ф., Лукьянова В.Т., Маринов Б.Н. К вопросу о генезисе уранового оруденения в неогеновых палеорусловых структурах под покровом базальтов Витимского плато (Забайкалье) // Мат-лы по геол. мест. урана. Инф. сб. КНТС. М.: ВИМС, 1990. Вып. 125. С. 46–57.
- Качинский В.Л., Загоронья Ю.А., Геннадиев А.Н. Углеводородное загрязнение арктундровых почв острова Большой Ляховский (Новосибирские острова) // Почвоведение. 2014. № 2. С. 155–168.
- Коченов А.В., Халдей А.Е., Халезов А.Б., Шагарова В.Б. Необычные случаи концентрации урана в палеодолинах // Литология и полезные ископаемые. 1997₁. № 3. С. 331–336.
- Коченов А.В., Халдей А.Е. К вопросу об источниках урана в экзогенных эпигенетических месторождениях // Литология и полезные ископаемые. 1997₂. № 4. С. 371–378.
- Кочкин Б.Т., Тарасов Н.Н., Андреева О.В. и др. Полигенность и полихронность урановой минерализации на месторождениях Хиагдинского рудного поля (Бурятия) // Геология рудн. месторождений. 2017₁. Т. 59. № 2. С. 124–140.

- Кочкин Б.Т., Солодов И.Н., Ганина Н.И., Рекун М.Н. Геохимические особенности рудовмещающей среды на месторождениях урана Хиагдинского рудного поля // Геология рудн. месторождений. 2017₂. Т. 59. № 5. С. 340–362.
- Кочкин Б.Т. Восстановительные новообразования на экзогенных инфильтрационных месторождениях урана и их связь с восходящими подземными водами // Геология рудн. месторождений. 2020. Т. 62. № 1. С. 23–35.
- Лисицин А.К. Гидрогеохимия рудообразования. М.: Недра, 1975. 248 с.
- Лисицин А.К., Киреев А.М., Солодов И.Н. и др. Использование керн скважин для детального изучения состава и свойств подземных водных растворов // Литология и полез. ископаемые. 1984. № 3. С. 74–87.
- Макаров С.И., Ильичев А.В., Шуришалина М.А. Углекислые ураноносные источники южной части Витимского района (Западное Забайкалье) // Мат-лы по геол. мест. урана. Инф. сб. КНТС. М.: ВИМС, 1985. Вып. 95. С. 131–137.
- Мелков В.Г., Сергеева А.М., Сучкова И.П. и др. Твердые углеродистые вещества Хиагдинского месторождения урана в Забайкалье. Мат-лы по геологии урановых месторождений. М.: ВИМС, 1985. Вып. 96. С. 56–64.
- Методы изучения урановых месторождений в осадочных и метаморфических толщах / Под ред. Я.Н. Белевцева и В.И. Данчева. М.: Недра, 1985. 323 с.
- Никитина Е.С., Прохоров Д.А. Геологическое строение уранового месторождения Намару и минерало-геохимические особенности руд и рудовмещающих пород (Витимский ураново-рудный район) // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 2012₁. № 4. С. 26–31.
- Никитина Е.С., Прохоров Д.А. Закономерности локализации оруденения, минеральный состав руд и рудовмещающих пород уранового месторождения Кореткондинское (Витимский урановорудный район) // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 4. Геология. 2012₂. № 6. С. 44–50.
- Оборин А.А., Хмурчик В.Т., Иларионов С.Л., Маркарова М.Ю. и др. Нефтезагрязненные биогеоценозы (Процессы образования, научные основы восстановления, медико-экологические проблемы) // УрО РАН, Перм. гос. ун-т; Перм. гос. техн. ун-т. Пермь, 2008. 511 с.
- Околелова А.А., Капля В.Н., Лапченков А.Г. Оценка содержания нефтепродуктов в почвах // Научные ведомости. Серия: Естественные науки. 2019. Т. 43. № 1. С. 76–86.
- Основы теории геохимических полей углеводородных скоплений / Под ред. А.В. Петухова и И.С. Старобинца. М.: Недра, 1993. 332 с.
- Перевозчиков Г.В., Натальченко Б.И. Зона выклинивания пластового окисления экзогенных эпигенетических месторождений урана — источник локального газообразования // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 1985. № 6. С. 67–70.
- Пиковский Ю.И. Минеральная нефть: развитие представлений о неорганическом происхождении месторождений нефти и газа // М.: ИНФА-М, 2022. 350 с.
- Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде // М.: ИНФА-М, 2023. 207 с.
- Плюснин А.М., Астахов Н.Е., Первалов А.В., Тайсаев Т.Т. Потоки рассеяния урана и сопутствующих элементов над гидротермальными U-рудными телами, перекрытыми покровом базальтов (на примере Хиагдинского месторождения) // Геохимия. 2005. №7. С. 763–771.
- Плюснин А.М. Формирование потока углекислого газа на территории Северо-Восточной Азии // Геотермальная вулканология, гидрогеология, геология нефти и газа (Geothermal Volcanology Workshop 2021): Матер. Всеросс. науч. конф. с междунар. участием. Петропавловск-Камчатский, 2021. С. 47–50.
- Рассказов С.В., Лямина Н.А., Черняева Г.П. и др. Стратиграфия кайнозоя Витимского плоскогорья: Феномен длительного рифтогенеза на юге Восточной Сибири. Ин-т земной коры СО РАН. Новосибирск: Академическое изд-во “Гео”, 2007. 193 с.
- Рябчиков И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975. 232 с.
- Самович Д.А., Дзядок С.А., Тирских С.С., Федин А.Ю. Минерально-сырьевая база Витимского урановорудного района и перспективы ее расширения // Разведка и охрана недр. 2017. № 9. С. 17–19.
- Солодов И.Н., Величкин В.И., Рубцов М.Г. и др. Гидрогеохимический каротаж: теория и практика // М.: Едиториал УРСС, 2005. 320 с.
- Солодов И.Н., Нестерова М.В. Углекислые подземные воды — рудосохраняющий фактор на урановых месторождениях Хиагдинского рудного поля (Республика Бурятия) // Геология рудн. месторождений. 2022. Т. 64. № 1. С. 151–162.
- Солодов И.Н., Карамушка В.П. Об эпигенетических восстановителях урана на месторождениях Хиагдинского рудного поля (Республика Бурятия) // Разведка и охрана недр. 2023. № 2. С. 21–29.
- Тарханова Г.А., Дубинчук В.Т., Чистякова Н.И. и др. Особенности минерального состава и условия формирования руд Вершинного месторождения // Разведка и охрана недр. 2014. № 6. С. 7–13.
- Украинцев А.В., Плюснин А.М., Чернявский М.К., Луканов Д.Д. Формирование состава РОФ и РЗЭ на месторождениях углекислых вод Восточного Забайкалья // Подземная гидросфера: Матер. XXIII Всеросс. совещ. по подземным водам Востока России с международным участием. Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2021. С. 235–239.
- Халдей А.Е., Расулова С.Д., Коченов А.В., Данковцев Р.Ф. Историко-геологические предпосылки образования ураноносных палеодолин // Отечественная геология. 1998. № 5. С. 28–31.
- Шнейзер Г.М., Родионова В.А., Минеева Л.А., Васильева Ю.К. и др. Эколого-геохимические особенности подземных минеральных вод Центральной и Восточной Азии // Успехи современного естествознания. 2004. № 2. С. 136–138.
- Яковлев А.С., Никулина Ю.Г. Экологическое нормирование допустимого остаточного содержания нефти в почвах земель разного хозяйственного значения. Ред. А.С. Яковлев, Ю.Г. Никулина // Почвоведение. 2013. № 2. С. 234–239.
- Golubev V., Chernyshev I., Kochkin B. et al. Uranium isotope variations (234U/238U and 238U/235U) and behavior of U-Pb isotope system in the Vershinnoye sandstone-type uranium deposit, Vitim uranium ore district, Russia // J. Earth Sci. 2020. V. 31. № 2. P. 11–29.
- Kajitani K. A geochemical study on the genesis of ningyoite, the special calcium uranium phosphate mineral // Econ. Geol. 1970. № 65. P. 470–480.

УДК 552.11

ЭВОЛЮЦИЯ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ Li–F ГРАНИТНЫХ МАГМ В ОЧАГАХ РУДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ОЛОВО-ВОЛЬФРАМОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТИГРИНОГО И ЗАБЫТОГО (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ СИХОТЭ-АЛИНЬ, ПРИМОРЬЕ)¹

© 2023 г. О. А. Гаврюшкина^{a, b, *}, Е. Н. Соколова^a, С. З. Смирнов^a,
Н. Н. Крук^{a, b}, А. В. Пономарчук^a, В. Г. Томас^a

^aИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр. академика Коптюга, 3,
Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

*E-mail: gavryushkina@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 21.02.2023 г.

После доработки 05.03.2023 г.

Принята к публикации 10.03.2023 г.

В статье рассмотрены петрографические и геохимические особенности пород штоков Тигриный и Забытый, приведен их минеральный состав, подробно изучен состав слюд, описаны исследования включений минералообразующих сред в кварце. Показано, что развитие рудно-магматических систем (РМС) месторождений Забытое и Тигриное связано с одинаковыми редкометалльными Li–F магмами. Подтверждено, что гранитоиды штока Тигринового можно считать более дифференцированными аналогами гранитоидов штока Забытого. Приводятся новые данные, касающиеся различий в истории магматического этапа развития их РМС. Эволюция магм обоих месторождений проходила при высоком флюидном давлении. Различия в масштабах оруденения двух рассматриваемых РМС могли быть обусловлены разным флюидным режимом эволюции магматических очагов и более существенным участием в развитии Тигриной РМС потоков трансмагматических флюидов.

Ключевые слова: редкометалльные граниты, расплавные включения, флюидные включения, олово, вольфрам, слюды, протолитионит, циннвальдит

DOI: 10.31857/S0016777023060047, **EDN:** SGLFID

ВВЕДЕНИЕ

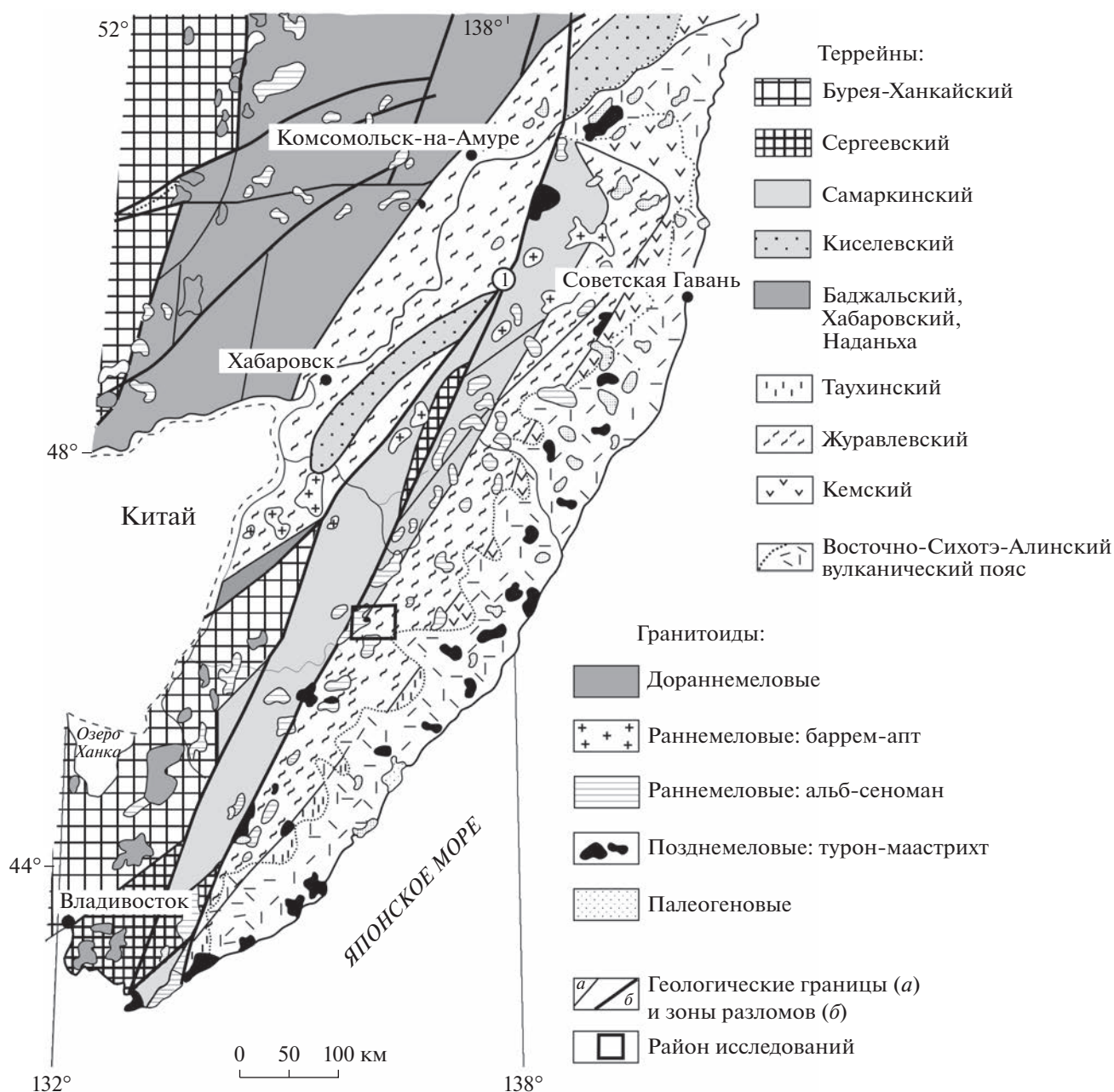
Традиционно с проявлениями редкометалльного магматизма Li–F типа связывают высокий рудный потенциал. Часто массивы таких гранитоидов, даже небольшого размера, сопровождаются месторождениями или проявлениями Sn, Sn–W и W–Mo минерализации. Однако, несмотря на одинаковый геохимический тип гранитоидов, различные массивы примерно одинакового объема могут резко различаться по масштабам ассоциирующего оруденения. Причины таких различий остаются пока неясными.

В подавляющем большинстве случаев массивы Li–F гранитоидов и связанные с ними месторождения приурочены либо к магматическим поясам активных окраин континентов, либо к областям внутриплитной активизации. Объектами нашего исследования стали гранитоиды двух Sn–W руд-

но-магматических систем (месторождения Тигриное и Забытое), расположенных в Центральном Сихотэ-Алине.

Сихотэ-Алинский орогенный пояс представляет собой коллаж террейнов различной природы и возраста, сформированный на восточной окраине Азиатского континента в результате его взаимодействия с океанической литосферой Палеоокеана в мезозое–раннем кайнозое. В истории пояса выделяются несколько этапов, связанных с неоднократной сменой субдукционных (погружение океанической литосферы под край континента) и трансформных (крупноамплитудные сдвиги вдоль границы “континент–океан” по системе разломов Тань Лу) обстановок (Ханчук, 1993; Khanchuck et al., 2016). Формирование пояса сопровождалось многочисленными проявлениями разновозрастного базитового и гранитоидного магматизма, в том числе – редкометалльных гранитоидов, продуктивных на Sn, W и Mo. Примерами проявлений такой минерализации в пределах Центрального Сихотэ-Алиня

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0016777023060047 для авторизованных пользователей.



Фиг. 1. Геолого-тектоническая схема южной части Сихотэ-Алинского орогенного пояса и смежных территорий (по (Геодинамика..., 2006)).

являются месторождения Тигриное и Забытое (фиг. 1). Оба месторождения сопряжены со штоками редкометалльных Li–F гранитоидов и локализованы в зонах грейзенизации и связанных с ними жильных сериях.

Месторождение Тигриное представляет собой крупное Sn–W месторождение, основные запасы которого были сосредоточены в грейзеновой залежи и сопряженной с ней серии жил. Месторождение хорошо изучено, его геологическое строение, минеральный состав пород и руд, особенности

эволюции и составов рудоносных флюидов и редкометалльных расплавов представлены в (Руб и др., 1998; Гоневчук и др., 2005; Крылова и др., 2012; Смирнов и др., 2014; Крук и др., 2022).

Месторождение Забытое характеризуется существенно меньшим масштабом грейзенизации, а его полезная минерализация сосредоточена в серии жил субмеридионального простирания, пересекающей западную часть массива. В отличие от Тигрино, месторождение Забытое охарактеризовано значительно слабее (Руб, Руб, 2006).

Таким образом, оба месторождения являются примерами различных по масштабам проявлений редкометалльной минерализации, сопряженных с интрузиями однотипных редкометалльных литий-фтористых гранитоидов.

В данной работе сделана попытка определить причины различия в рудоносности Тигриного и Забытого массивов на основании новых изотопно-геохимических, минералогических данных и результатов исследования флюидных и расплавных включений в кварце.

МЕТОДИКА

Определение химического состава минералов (слюды, полевые шпаты) и стекол расплавных включений проводилось на рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализаторе Cameca Camebax Micro и JEOL JXA-8100. Некоторые анализы выполнены методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Mira 3 LMU и JEOL JSM-6510LV (ЦКП МИИ ИГМ СО РАН, г. Новосибирск).

Анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для минералов устанавливалась сила тока зонда 30–50 нА и диаметр электронного пучка 2–4 мкм, для РВ ток был уменьшен до 10 нА, а диаметр пучка увеличен до 5 мкм. Для калибровки приборов использовался набор хорошо охарактеризованных внутрилабораторных стандартов (альбит (Na, Al), ортоклаз (K), фтор-флогопит (F), диопсид (Ca, Mg, Si)). Пределы обнаружения для элементов-примесей, 3σ (мас. %): FeO 0.05, MnO 0.07, BaO 0.24, Na₂O 0.14, MgO 0.07, Rb₂O 0.27, K₂O 0.03, CaO 0.02, TiO₂ 0.07, P₂O₅ 0.13, Cs₂O 0.06, F 0.2, Cl 0.01.

Для ЭДС анализов ток зонда составлял 1 нА, диаметр зонда 10 нм, анализ проводился сканированием площадки 5×5 мкм. Живое время набора спектра составляло 60 с. Стабильность параметров съемки контролировалась периодическим измерением интенсивности линии K_{α} чистого кобальта. Правильность полученных результатов контролировалась периодической съемкой стандартов, использованных при калибровке.

При расчете концентраций учитывалось, что в ходе анализа водосодержащих силикатных стекол происходит потеря Na (Morgan, London, 2005).

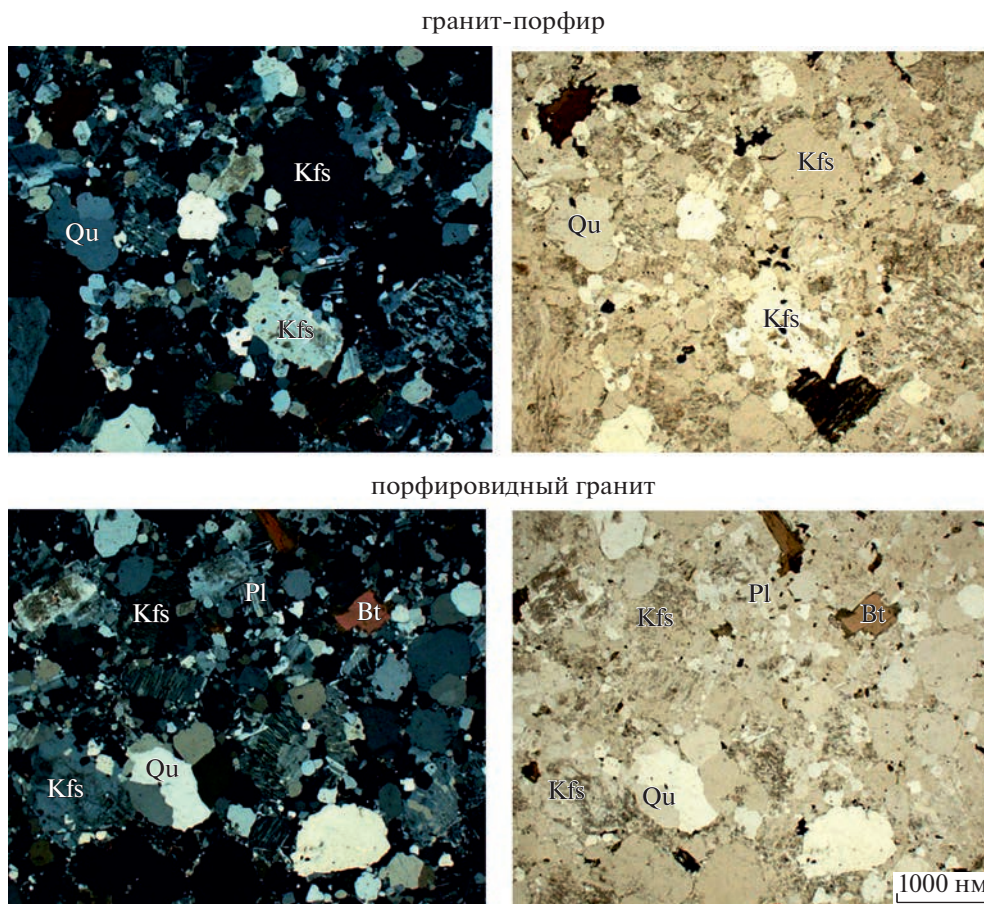
Содержание воды оценивалось либо по недостатку суммы, либо через определение содержания избыточного кислорода. При использовании метода ЭДС кислород измеряется непосредственно в ходе анализа. Калибровка содержания кислорода осуществляется по стандарту чистого Al₂O₃. Избыточным здесь называется кислород, содержание которого выше необходимого по стехиометрии для оксидов металлов и кремния. По-

лагая, что концентрации Li, Be и B, не определяемых методом ЭДС, в расплавах невелики, можно считать, что весь избыточный кислород относится к растворенной в стекле воде. Детали методики пересчета описаны в (Котов и др., 2021).

Исследование состава газов во флюидных включениях проводилось методом рамановской спектроскопии (или КР-спектроскопии) на спектрометре Horiba Lab Ram HR 800 с полупроводниковым детектором Andor, охлаждаемым методом Пельтье (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск). Возбуждение проводилось твердотельным лазером с длиной волны 532 нм и мощностью 50 мВт.

Прогрев расплавных включений проводился в пластинках и зернах кварца в автоклаве под давлением тяжелой воды 1 кбар в соответствии с методикой (Смирнов и др., 2011). Длительность прогрева составляла 2 суток. Была проведена серия экспериментов со ступенчатым подъемом температуры в диапазоне 525–750°C. Для контроля герметичности включений после прогревов методом рамановской спектроскопии определялось присутствие D₂O в их стеклах. В расчет брались только те расплавные включения, стекла которых не содержали D₂O.

С целью уточнения возрастного интервала формирования пород было проведено ⁴⁰Ar/³⁹Ar изотопное датирование монофракций слюд из исследованных гранитоидов (ЦКП МИИ ИГМ СО РАН, г. Новосибирск). Облучение проб было проведено в кадмированном канале научного реактора ВВР-К типа в Научно-исследовательском институте ядерной физики, г. Томск. Градиент нейтронного потока за период облучения не превышал 0.5% в размере образца. В качестве монитора используется стандартный K/Ar образец мусковит MCA-11 (ОСО No 129-88), подготовленный Всесоюзным научно-исследовательским институтом минерального сырья Министерства геологии СССР (ВИМС) в 1988 году. Для его калибровки в качестве ⁴⁰Ar/³⁹Ar монитора использовались международные стандартные образцы мусковит Bern 4m и биотит LP-6 (Baksi et al., 1996). По результатам калибровки в качестве возраста мусковита MCA-11 было принято среднее, которое составило 311.0 ± 1.5 млн лет (Травин, 2016). Значение полной постоянной распада ⁴⁰K, в соответствии с (Steiger, Jager, 1977), принималось равным 5.543×10^{-10} год⁻¹. Холостой опыт по определению ⁴⁰Ar (10 мин при 1200°C) не превышал 5×10^{-10} нсм³. Очистку аргона производили с помощью Ti- и ZrAl-SAES-геттеров. Дополнительная очистка осуществлялась с помощью кварцевого аппендикса, погруженного в жидкий азот. Изотопный состав аргона измерялся на масс-спектрометре Noble gas 5400 фирмы Микромасс (Англия). Для коррекции на изотопы ³⁶Ar, ³⁷Ar, ⁴⁰Ar, полученные при облучении Ca, K, использованы следующие



Фиг. 2. Микрофотографии шлифов магматических пород штока Забытый (левый ряд – николи скрещены, правый – без анализатора).

коэффициенты: ($^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar}$) Ca = 0.000891 ± 0.000005 , ($^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar}$) Ca = 0.000446 ± 0.000006 , ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$) K = 0.089 ± 0.001 . Особое внимание уделялось контролю фактора изотопной дискриминации с помощью измерения порции очищенного атмосферного аргона. Среднее значение отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ на период измерений составило 295.5 ± 0.5 . Нагревание образца происходило в кварцевом реакторе, помещенном в резистивную печь. Датирование производилось методом ступенчатого прогрева. Контроль температуры осуществлялся посредством хромель-алюмелевой термопары. Точность регулировки температуры составляла $\pm 1^\circ\text{C}$.

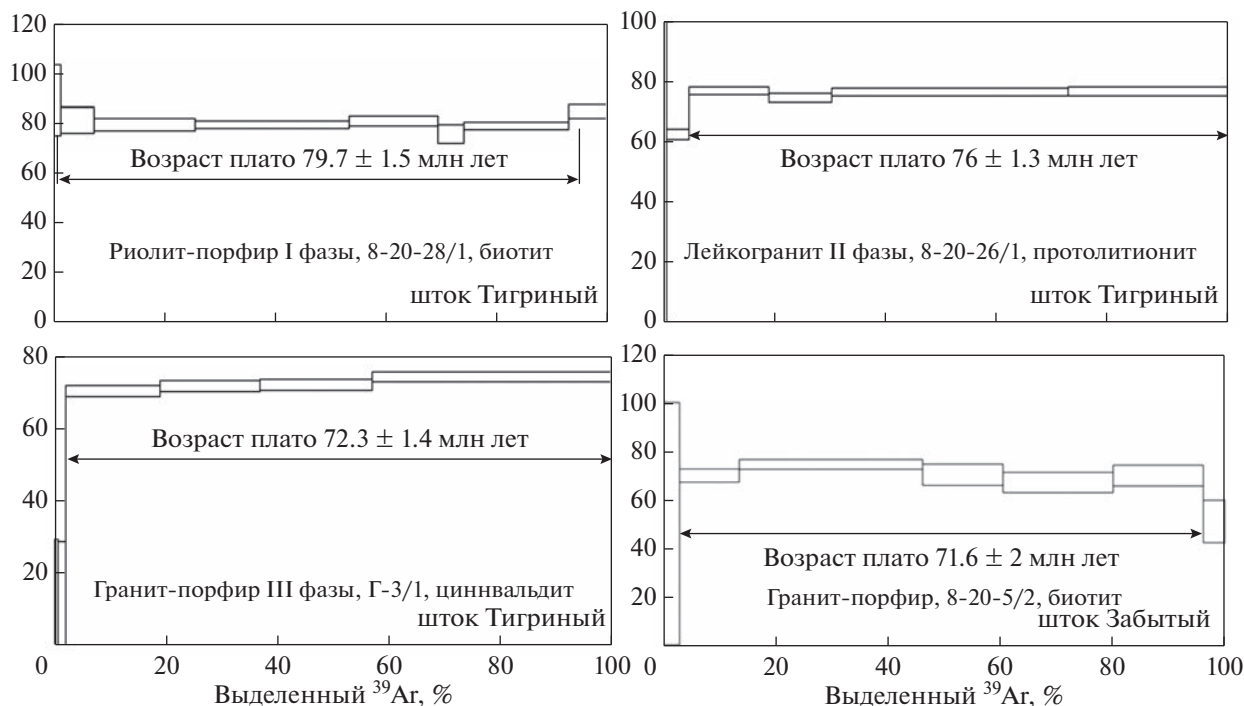
ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ, СТРОЕНИЕ, ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ВОЗРАСТ

Шток Забытый

Шток Забытый, к которому приурочено Sn–W–Be месторождение, находится в центральной части Сихотэ-Алиня в среднем течении р. Боль-

шая Уссурка (Иман). Шток прорывает терригенные песчано-сланцевые отложения валанжинского яруса (K_1) в пределах Журавлевского террейна. Центральная часть штока Забытый сложена порфировидными крупно-среднезернистыми лейкократовыми гранитами с фенокристаллами кварца, калиевого полевого шпата и, существенно реже, альбита, составляющих в сумме 20–30% породы (фиг. 2). Основная масса сложена примерно равными количествами кварца, микропертитового калиевого полевого шпата и кислого плагиоклаза. Кроме этого она содержит 5–7% темной слюды.

В краевых частях шток сложен риолитами субвулканического облика и среднезернистыми гранит-порфирами. Доля фенокристаллов в них по сравнению с порфировидными гранитами больше (до 50%), но в отличие от последних редкие зерна темной слюды встречаются среди вкрапленников. Состав и строение основной массы аналогичны порфировидным гранитам.



Фиг. 3. Результаты $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ исследований пород штоков Тигриный и Забытый.

Акцессорными минералами в гранитах и гранит-порфирах Забытого являются циркон, ксенотим, редкий апатит и топаз.

Оруденение сосредоточено в жиллообразных телах кварц-топазовых грейзенов с касситеритом и вольфрамитом и нескольких пегматитовых жилах, содержащих берилл, топаз и касситерит. Основная часть рудных тел сосредоточена вблизи западной оконечности массива и приурочена к системе трещин субмеридионального простиранья.

Возраст гранитов, по данным (Руб, Руб, 2006), составляет 73 ± 5 млн лет (Rb–Sr изохрона по породам и минералам). Проведенное в данной работе изотопное $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирование слюд показало, что гранит-порфиры периферии штока имеют возраст 71.6 ± 2 млн лет (фиг. 3).

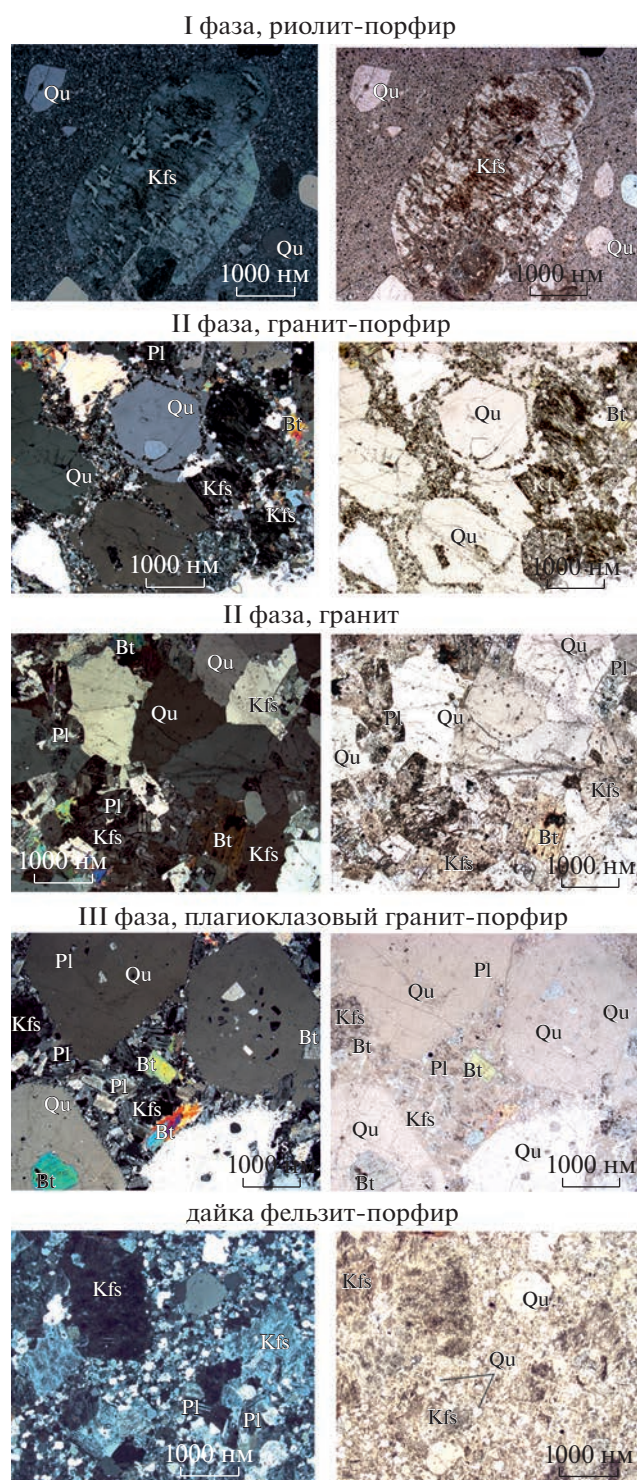
Шток Тигриный

Тигриный интрузив также расположен в центральной части Сихотэ-Алиня в правом борту р. Тигриная – левого притока р. Дальняя (Татиби) на стыке Самаркинского и Журавлевского террейнов, разделенных Центральным Сихотэ-Алинским и Тигринным разломами. На современном уровне эрозионного среза гранитоиды массива Тигринога обнажены в виде двух изолированных штоков – Большого (нижнего) и Малого (верхнего). Вмещающими породами для них являются валланжинские (K_1) терригенные толщи.

Породы Большого штока относятся к ранней (I) интрузивной фазе и представлены светло-серыми риолит-порфирами с порфировыми выделениями и гломеропорфировыми сростками кварца (35–40%) и полевых шпатов (60–65%) с редкими (до 2–3%) лейстами темной слюды (фиг. 4). Среди полевых шпатов во вкрапленниках преобладает микроклин, а альбит встречается в резко подчиненных количествах. Структура основной массы риолит-порфиров фельзитовая, в периферических частях штока – афанитовая.

Породы Малого штока прорывают риолит-порфиры Большого штока на глубине и относятся ко II интрузивной фазе. В апикальной части Малый шток сложен порфировидными гранитами, фациально переходящими в гранит-порфиры с вкрапленниками кварца (фиг. 4), реже калишпата и альбита. Среди вкрапленников присутствуют тонкие частично ограненные лейсты светлой слюды. Основная масса сложена кварцем, калиевым полевым шпатом и кислым плагиоклазом примерно в равных отношениях. В небольшом количестве (5–7%) присутствует розовато-коричневая слюда.

Скважинами вскрыты мелкозернистые порфировидные граниты III фазы, не обнажающиеся на поверхности (Гоневчук и др., 2005). Редкие крупные порфировые выделения в них сложены кварцем и реже калиевым полевым шпатом с включениями плагиоклаза, кварца и слюды. Доминируют мелкие вкрапленники кислого плагио-



Фиг. 4. Микрофотографии шлифов магматических пород штока Тигриный (левый ряд — николи скрещены, правый — без анализатора).

клаза, кварца и светлой слюды. Основная масса сложена альбитом и кварцем в примерно равных количествах, как второстепенный минерал встречается светлая слюда.

Акцессорными минералами гранитоидов Тигриного штока являются циркон, топаз, флюорит, касситерит, пирит, редко — апатит. По данным (Руб и др., 1998), встречаются также ксенотим, рутил, анатаз, колумбит, арсенопирит и молибденит.

Оруденение Тигриного интрузива представлено массивными олово-вольфрамовыми грейзенами и кварцевыми жилами (Коростелев и др., 1990; Руб и др., 1998; Томсон и др., 1996; Gonevchuk et al., 1998). Основное рудное тело грейзенов — залежь Тигренок — расположено в центральной части Малого штока, выше контакта гранитов II и III фаз (Гоневчук и др., 2005).

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирование биотита из риолит-порфира Большого штока дало возраст 79.6 ± 2 млн лет, протолитионита из порфировидного гранита (II фаза) Малого штока — 76 ± 1 млн лет, а протолитионита из плагиоклазового порфировидного гранита глубинной части Малого штока (III фаза) — 72 ± 2 млн лет (фиг. 3).

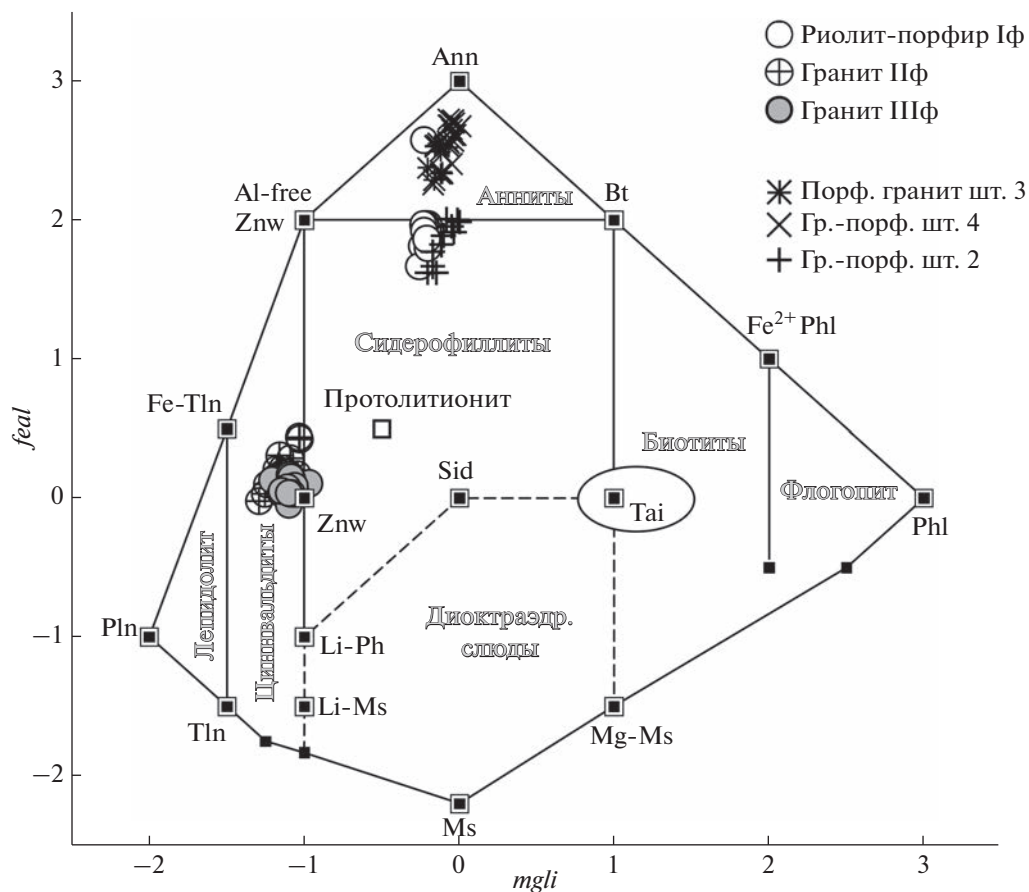
Состав слюд в гранитоидах

Слюды из гранитоидов штока Забытого образуют несколько дискретных групп в области составов сидерофиллитов и аннитов (фиг. 5). Слюды гранит-порфиров краевых фаций штока, вскрытых штольной 2, обогащены MgO (от 1.69 до 2.31 мас. %) и обеднены MnO (1.03–1.23 мас. %) и Cl (0.13–0.35 мас. %). Слюды порфировидных гранитов, вскрытых штольной 3, и гранит-порфиров, вскрытых штольной 4, обладают близкими составами, отвечающими высокожелезистым и низкоглиноземистым аннитам ($f_{\text{до}}$ 0.96). Среди всех слюд штока Забытого они наиболее обеднены MgO (1.41–1.64 мас. %) и обогащены MnO (1.30–1.44 мас. %) и Cl (0.29–0.42 мас. %). Содержание F в слюдах гранитоидов Забытого варьирует от 1.18 до 2.51 мас. %. На фиг. 6 заметна тенденция к росту содержания фтора в слюдах на фоне снижения концентраций хлора.

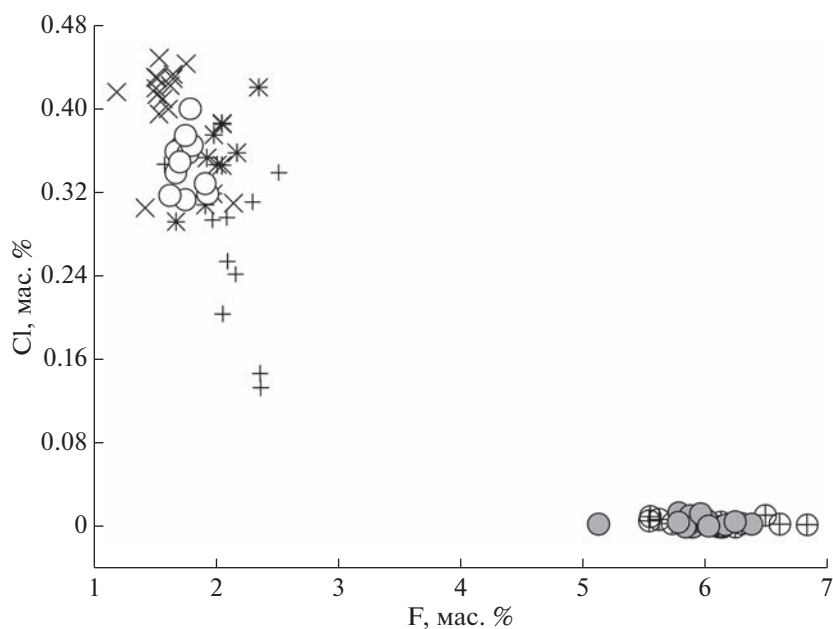
По содержанию Li сидерофиллиты и анниты гранит-порфиров и порфировидных гранитов, отобранных в штольнях, близки. Его оцененное содержание не превышает 1.33 мас. % Li_2O .

По составу к слюдам гранитов Забытого близки слюды пород I фазы штока Тигриный. На диаграмме (фиг. 5) точки их составов тяготеют к тем же дискретным группам, на которые разделились точки составов слюд Забытого. Для них характерны чуть более высокие содержания Li_2O и близкие — Rb_2O , хлора и фтора. Большая часть составов слюд I фазы Тигриного относится к высокожелезистым сидерофиллитам и образует слабо выраженный тренд в сторону протолитионита.

В гранитоидах Малого штока, относящихся ко II и III фазам внедрения, в составе пород присутствуют светлые (кремовые) слюды, составы кото-



Фиг. 5. Классификация триоктаэдрических и диоктаэдрических слюд гранитоидов штоков Забытый и Тигриный в пересчете на переменные $mgli$ (Mg–Li, ф.е.) и $feal$ ($^{VI}Fe_{tot} + Mn + Ti - ^{VI}Al$, ф.е.).



Фиг. 6. Соотношения содержаний фтора и хлора в слюдах из пород штоков Забытый и Тигриный, условные обозначения — см. фиг. 5.

рых попадают в поле циннвальдитов (фиг. 5). При этом составы слюд II фазы характеризуются несколько более высокой железистостью, и точки их составов выстраиваются в линию, протягивающуюся от крайних составов слюд гранитов I фазы к полилитию. В отличие от них, слюды гранитов III фазы образуют компактную группу вблизи идеального состава циннвальдита. То есть они отличаются чуть меньшей железистостью и содержанием лития.

Светлые слюды гранитов Малого штока резко обогащены фтором (5.54–6.83 и 5.12–6.38 мас. % соответственно), Li_2O и Rb_2O . В отличие от темных слюд I фазы, циннвальдиты Малого штока резко обеднены хлором, содержание которого не превышает пределов чувствительности методом рентгеноспектрального микроанализа (фиг. 6).

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГРАНИТОИДОВ

Состав гранитов и гранит-порфиров штока Забытого характеризуется высоким содержанием кремнезема (76–78 мас. % SiO_2) (фиг. 7а). Они относятся к высокоглиноземистым железистым породам умеренно-щелочной серии с преобладанием K над Na ($\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 1.02\text{--}1.49$). Для них характерны повышенные (для пород с такими высокими содержаниями кремнезема) концентрации титана (0.04–0.07 мас. % TiO_2) и пониженные – кальция и фосфора (Приложение 1). Породы обогащены редкими щелочами, щелочноземельными элементами (Li, Rb, Cs и Be) и фтором (до 0.28 мас. %), но обеднены Sr и Ba. Они обогащены высокозарядными элементами (Y, Nb, Ta, Th и U), тогда как Zr и Hf находятся на близкларковом уровне (Приложение 1).

Суммарные содержания РЗЭ в породах штока составляют 150–180 г/т, спектры их распределения имеют слабый отрицательный наклон ($(\text{La}/\text{Yb})_N = 1\text{--}2$) и глубокий европиевый минимум ($\Delta\text{Eu} = 0.01\text{--}0.05$) (фиг. 8).

Породы Тигринового штока отвечают гранитам умеренно-щелочной серии (фиг. 7а). Их общей особенностью является повышенная глиноземистость (фиг. 7б), высокая (>90%) железистость (фиг. 7г), низкие содержания фемических элементов, кальция и фосфора (приложение 1). Так же, как гранитоиды Забытого штока, они обогащены SiO_2 (71–77 мас. %). Однако, в отличие от Забытого, граниты Тигринового обладают существенно более высокими содержаниями фтора, редких щелочей (Li, Rb и Cs) и редких металлов (Ta, Nb, Be) (Приложение 1).

Содержания кремния и других петрогенных компонентов близки в породах I и II фаз Тигринового. В породах III фазы содержание SiO_2 несколько снижается (фиг. 7а). Для пород ранних

фаз характерен калиевый характер щелочности, который меняется на натровый в III фазе. Но тем не менее, точки составов всех пород располагаются в высококалиевой области (фиг. 7в).

По редким и рассеянным элементам породы I и II фаз также близки. Но риолит-порфиры I фазы наиболее обеднены фтором, редкими щелочами и высокозарядными Ta, Hf, U и Ga (Приложение 1). Одновременно эти породы обладают максимальными содержаниями щелочноземельных (Sr, Ba) и сидерофильных элементов (Sc, V, Cr, Co). Концентрации этих элементов снижаются в породах II и III фаз на фоне возрастающих концентраций фтора, редких щелочей и высокозарядных элементов (Ta, Nb, Hf и Ga).

Граниты третьей фазы по уровню накопления F и редких щелочей занимают промежуточное положение между породами первой и второй фаз. Одновременно они характеризуются минимальными среди пород ассоциации содержаниями Sr, Ba, Zr, Th и U и максимальными – Ta, Nb, Hf и Ga (Приложение 1).

Концентрации РЗЭ в породах двух ранних фаз близки и варьируют в пределах 150–205 г/т. Нормированные на хондрит спектры их распределения в породах I фазы квазисимметричны со слабым положительным уклоном и глубоким европиевым минимумом ($(\text{La}/\text{Yb})_N = 0.8\text{--}0.9$, $\Delta\text{Eu} = 0.2\text{--}0.3$) (фиг. 8). Для пород II фазы спектры менее симметричны, а европиевый минимум становится глубже ($(\text{La}/\text{Yb})_N = 0.6\text{--}0.8$, $\Delta\text{Eu} \leq 0.01$) (фиг. 8).

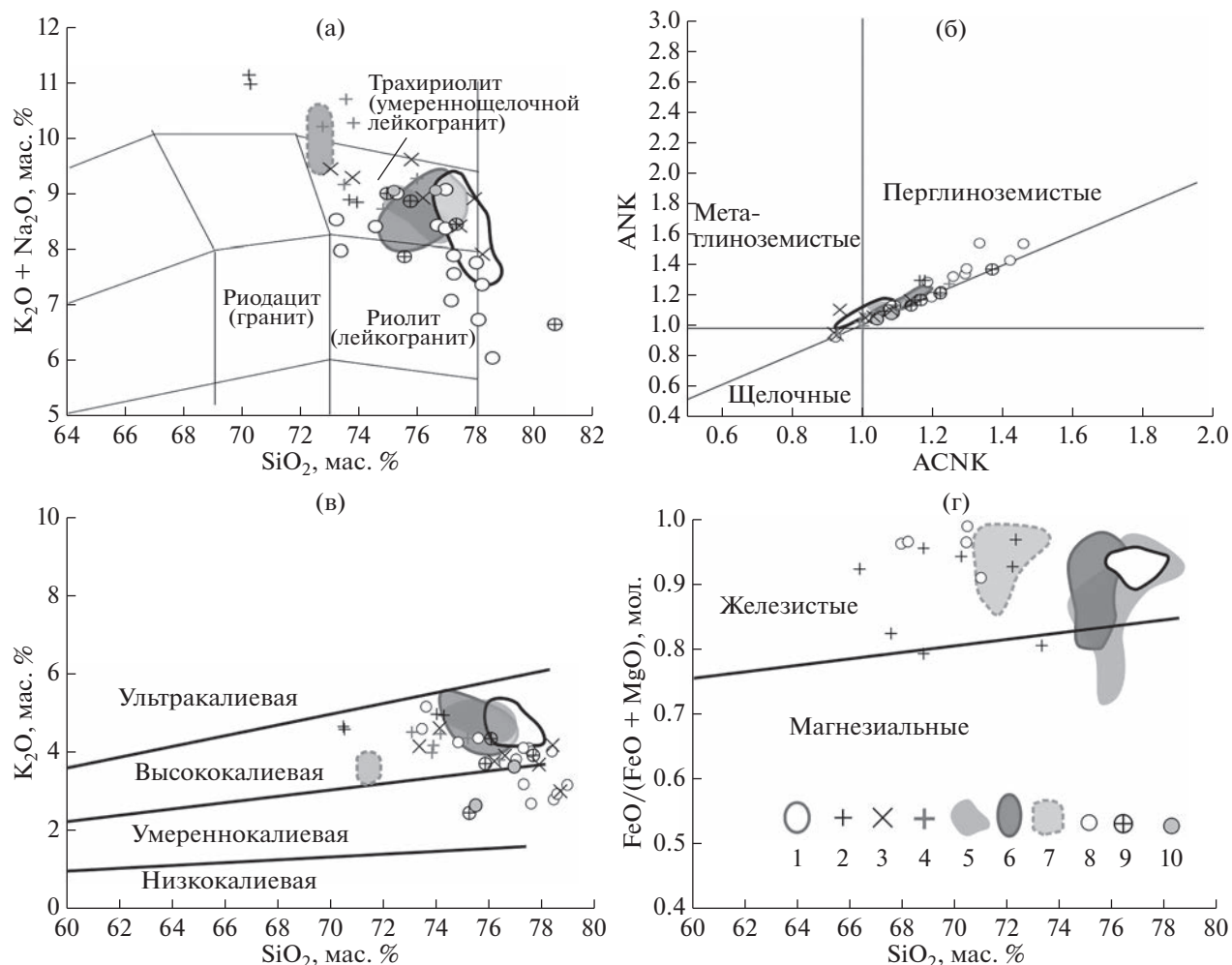
Содержания РЗЭ и Y в породах III фазы резко понижены в сравнении с остальными породами массива ($\Sigma\text{РЗЭ} = 30\text{--}33$ г/т, $\text{Y} < 8$ г/т). Спектры распределения РЗЭ обладают слабым отрицательным уклоном ($(\text{La}/\text{Yb})_N = 1.2\text{--}1.3$). Европиевый минимум очень глубокий, но проявлен чуть слабее, чем в породах II фазы ($\Delta\text{Eu} = 0.01\text{--}0.02$) (фиг. 8). В отличие от гранитоидов ранних фаз, в их спектрах распределения РЗЭ наблюдается отчетливый тетрад-эффект (фиг. 8, Приложение 1).

РАСПЛАВНЫЕ И ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В КВАРЦЕ ГРАНИТОИДОВ

Описание включений минералообразующих сред

Вкрапленники кварца в гранитоидах месторождений Тигриное и Забытое содержат многочисленные флюидные (ФВ) и расплавные (РВ) включения.

РВ расположены как по одному, так и группами по несколько штук. При комнатной температуре они раскристаллизованы, в них зачастую различимы отдельные кристаллические фазы и округлые или зажатые между дочерними кристаллами флюидное обособление. Часто вокруг РВ присутствует ореол мелких флюидных включений, образовавшихся при декрепитации. Размер



Фиг. 7. Петрохимические диаграммы для пород и составов стекол расплавных включений штоков Забытый и Тигриный: а – TAS-диаграмма. Границы полей приведены в соответствии с (Le Maitre, 1989); б – диаграмма “ $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ ” (молекулярные количества (Maniар, Piccoli, 1989); в – диаграмма “ $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ ”. Границы полей приведены в соответствии с (Rickwood, 1989); г – диаграмма “ $\text{SiO}_2 - \text{FeO}_{\text{tot}}/(\text{FeO}_{\text{tot}} + \text{MgO})$ ” (Frost et al., 2001). Условные обозначения: 1–4 – шток Забытый: 1 – гранит, 2 – РВ в кварце гранита, 3 – РВ в кварце гранит-порфира контактовой части, 4 – РВ в кварце гранит-порфира; 5–10 – шток Тигриный: 5 – I фаза, 6 – II фаза, 7 – III фаза, 8 – РВ в кварце I фазы, 9 – II фазы, 10 – III фазы.

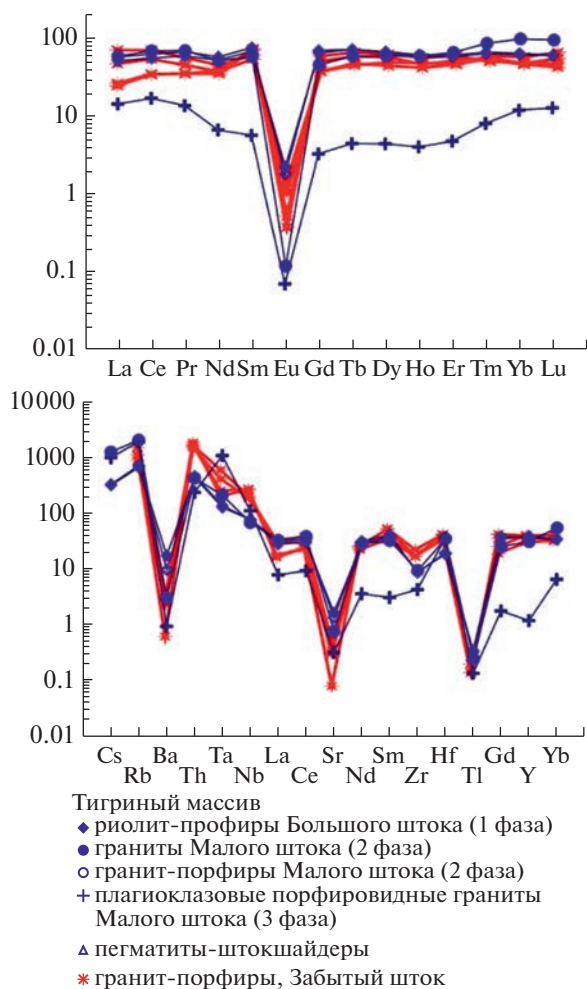
расплавных включений в пределах одного образца варьирует от 2–5 до 20–50 мкм.

Подавляющее большинство флюидных включений в кварце гранитоидов как Тигриного, так и Забытого, являются вторичными или мнимо-вторичными. Однако при тщательном изучении в каждой из фаз гранитов выделены первично магматические ФВ, близко расположенные и сингенетичные с РВ, комбинированные с магматическими кристаллическими включениями или находящиеся в одной зоне роста с ними. При комнатной температуре первичные флюидные включения в кварце гранитоидов двухфазовые газо-жидкие.

В гранитах штока Забытого среди множества ФВ обнаружены редкие ФВ, которые по близко-

му расположению с РВ можно считать сингенетичными (фиг. 9а). Флюорит заполняет трещины и интерстиции в мелкозернистой основной массе, являясь самым поздним минералом. Ассоциации включений во флюорите отличаются от таковых в кварце. В них доминируют флюидные включения. Исходя из соотношения объемов, занимаемых жидкой и газовой фазами во включениях, видно, что флюид, из которого кристаллизовался флюорит, был менее плотным, чем тот, из которого кристаллизовался кварц.

В гранитах I фазы Тигриного есть два типа вкрапленников с первичными ФВ, сингенетичными с РВ. В первом типе ФВ единичные, редкие, и встречаются чаще всего в ассоциации с кристаллическими включениями биотита (фиг. 9б). Вкрап-



Фиг. 8. Распределение редких и редкоземельных элементов в породах штоков Тигриный и Забытый. Содержания редких и редкоземельных элементов нормированы по составу хондрита (Boynnton, 1983) (a) и по составу примитивной мантии (Taylor, McLennan, 1985) (б).

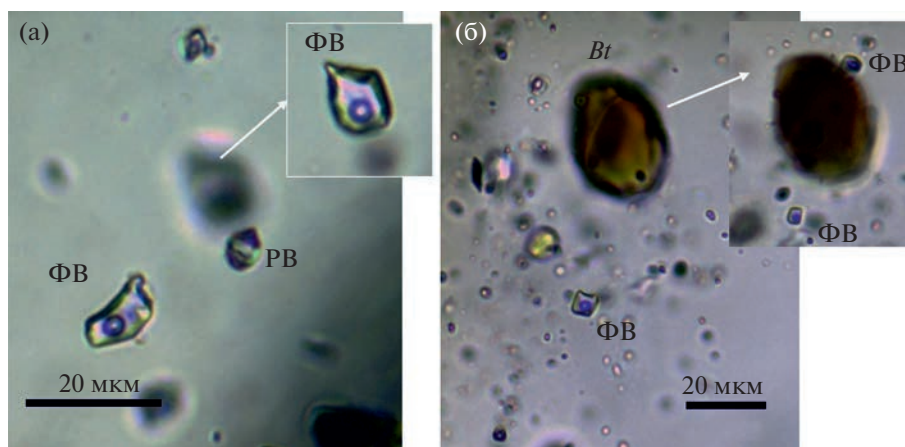
ленники второго типа равномерно заполнены флюидными включениями с единичными РВ среди них. Среди множества ФВ можно выделить единичные первичные крупные ФВ, сингенетичные с расплавленными. В таких ФВ объемное соотношение газовой и жидкой фаз примерно одинаково. В кварце гранитов II фазы первично магматические ФВ редки, они встречаются в ассоциациях с РВ или кристаллическими включениями биотита (циннвальдита). В мелких зернах кварца в основной массе встречаются отдельные РВ и ФВ. Мнимовторичные ФВ вместе с РВ и крупными включениями альбита встречаются в ядерных частях вкрапленников кварца гранитов Тигриного III фазы. При этом в средней и внешней зонах, где присутствуют редкие (средняя) и мелкие (внешняя) включения альбита, не содержатся включения минералообразующих сред. Наряду с зональными, есть и вкрапленники с равномерно расположенными включениями альбита, среди них также обнаружены ФВ, сингенетичные с расплавленными.

Таким образом, флюидная фаза в той или иной степени присутствовала в процессе магматической кристаллизации гранитоидов Тигриного и Забытого.

Состав, соленость и плотность флюидных включений

Для определения свойств магматической флюидной фазы были выбраны флюидные включения, отражающие магматический этап кристаллизации, и флюидные обособления в РВ.

Методом рамановской спектроскопии установлено, что в кварце гранитов I и II фазы Тигриного в газовой фазе ФВ и флюидных обособлений РВ значительную долю составляет метан, сов-



Фиг. 9. Первично магматические включения в кварце (a) гранит-порфира штока Забытый, (б) гранит-порфира I фазы Тигриного. РВ — расплавленное включение, ФВ — флюидное включение, Bt — кристаллическое включение биотита. На врезке показаны включения, нерезкие на основном изображении.

местно с ним в большинстве случаев присутствует углекислота. В кварце гранитов III фазы Тигриного массива в большинстве ФВ в РВ обнаружены следы CO_2 и CH_4 (рамановские линии низкой интенсивности).

В штоке Забытом первичные ФВ в кварце гранит-порфиров содержат малоплотную CO_2 , совместно с ней изредка диагностируется CH_4 . Во ФВ и в газовых обособлениях в РВ в кварце гранита CO_2 , CH_4 и N_2 обнаружены не были. Во флюорите из основной массы гранит-порфиров штока Забытого в первичных ФВ в газовой фазе диагностируется только малоплотная CO_2 . Сравнение состава газов во включениях магматических флюидов Тигриного и Забытого показывает, что ФВ гранитов Тигриного содержат значительные количества метана, углекислота встречается в подчиненных количествах. Во ФВ Забытого вторым после воды значимым летучим компонентом является углекислота, а метан обнаруживается спорадически.

Термометрические исследования показали, что водные растворы первичных ФВ в кварце гранитов обоих месторождений, вероятнее всего, имеют хлоридный состав, о чем свидетельствуют температуры начала плавления замороженных растворов $-21\ldots-23^\circ\text{C}$ для ФВ Забытого и $-23\ldots-26^\circ\text{C}$ для ФВ Тигриного. Последняя плавящаяся фаза ФВ в обоих случаях лед, и по температурам его плавления соленость растворов оценивается в 5–7 мас. % NaCl экв, при этом соленость растворов включений Забытого чуть выше, чем у Тигриного. Подавляющее большинство ФВ Забытого гомогенизируются в жидкость при $200\text{--}250^\circ\text{C}$, ФВ Тигриного – также в жидкость, но при более высоких температурах $250\text{--}350^\circ\text{C}$. Плотность флюидов в момент захвата составляла $0.65\text{--}0.85\text{ г/см}^3$.

Прогрев и термометрия расплавных включений

При прогреве в автоклаве и последующей закалке мелкие гомогенные РВ размером до 5–10 мкм в кварце всех фаз гранитов Тигриного обнаруживаются при 550°C (ниже 550°C прогревы не проводились). Температуры гомогенизации РВ в кварце гранит-порфиров Забытого составляют $525\text{--}550^\circ\text{C}$.

Графическим методом по пересечению изохор ФВ с изотермой гомогенизации РВ получено давление 3–4 кбар.

Для получения более крупных стекол, пригодных для анализа, образцы с РВ прогревались при температуре $650\text{--}700^\circ\text{C}$, превышающей температуру гомогенизации. После закалки при этих температурах включения состояли либо из гомогенного стекла, либо из стекла с остаточными флюидными пузырьками.

Состав расплавных включений

Стекла проанализированных РВ в обоих случаях отвечают кислым высокоглиноземистым расплавам нормальной–умеренной щелочности, с преобладанием Na над K (табл. 1). Средние значения суммы щелочей РВ Забытого в среднем выше (8–11 мас. %), чем Тигриного (6–9.5 мас. %). Составы стекол РВ группируются вблизи валовых составов пород, но варьируют в более широком диапазоне составов. Расплавы Забытого в среднем обогащены по сравнению с расплавами Тигриного FeO. В расплавах Тигриного содержание FeO максимально в РВ I фазы и последовательно снижается во II и III фазах.

РВ в кварце гранитоидов Забытого и Тигриного массивов отличаются повышенными содержаниями редких щелочей и фтора. Расплавы обоих массивов обогащены рубидием, содержание которого в расплавах III фазы Тигриного достигает 0.3 мас. %, а в расплавах Забытого – 0.25 мас. %. Расплавы I и II фаз Тигриного обеднены Rb_2O по сравнению с Забытым. Содержание Cs_2O максимально в РВ Забытого и III фазы Тигриного 0.05–0.1 мас. %. Таким образом, расплавы обоих массивов содержат концентрации редких щелочей, типичные для редкометалльных гранитоидов.

РВ в кварце Тигриного массива обогащены фтором по сравнению с РВ Забытого. Максимальные значения концентраций этого элемента в расплавах Тигриного составляют 1.4, 1.6 и 2.2 для I, II и III фаз соответственно. Однако для РВ всех трех фаз характерны значительные вариации содержаний фтора с минимальными концентрациями около 0.4 мас. % для РВ в кварце гранитоидов I фазы. В одном из включений с низким содержанием фтора был обнаружен недоплавленный кристалл флюорита, что подтверждает крайне высокую фтористость расплавов.

Максимальные содержания фтора в РВ Забытого не превышают 1 мас. %, а минимальные составляют около 0.2 мас. %. Следует заметить, что РВ I фазы Тигриного близки по содержаниям фтора и редких щелочей к РВ в кварце Забытого, в то время как составы РВ в кварце гранитоидов II и III фаз существенно отличаются обогащением этими элементами.

Расплавы, из которых кристаллизовался кварц I фазы Тигриного и кварц Забытого содержат значимые содержания хлора. Однако его содержания в основном не превышают 0.1 мас. % в стеклах РВ Тигриного (I фаза) и 0.15 мас. % в РВ Забытого. Высокофтористые редкометалльные расплавы II и III фаз Тигриного обеднены хлором настолько, что в подавляющем большинстве включений его содержания не превышают пределов обнаружения этого элемента (фиг. 10).

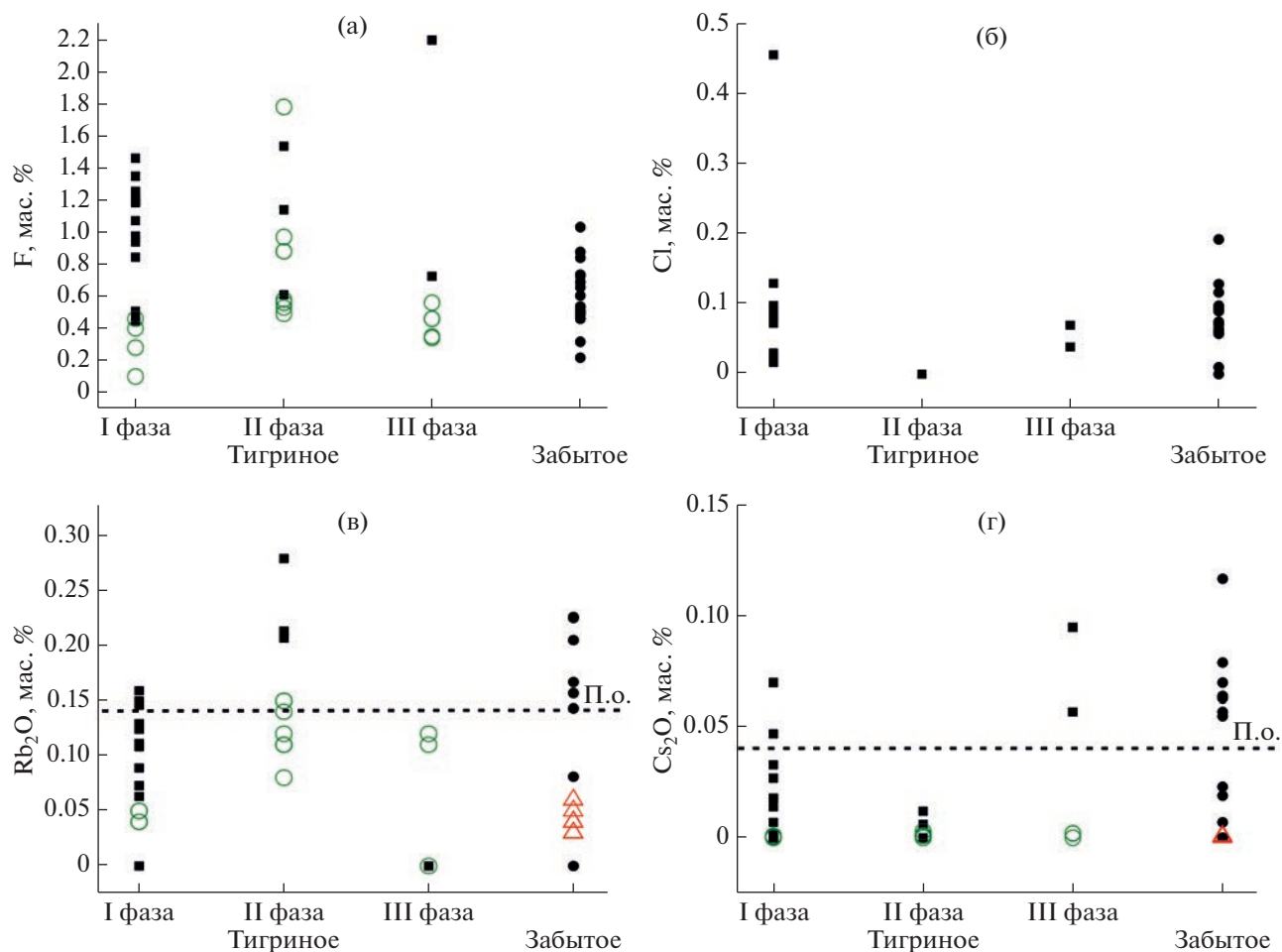
Стекла РВ после прогрева в автоклаве содержат растворенную воду. Для включений, кото-

Таблица 1. Представительные анализы стекол расплавных включений в кварце гранитоидов Тигриного и Забытого

Шток Забытый	Граниты, обр. АГ-496			Риолиты, обр. АГ-192					Порфировидный гранит, штольня 3, гор. 350м. обр. 8-20-12			
	1	2	3	1	2	3	4	5	1	2	3	4
№ анализа				Ст. + г.п.	Ст.	Ст.	Ст. + г.п.	Ст.	Ст. + кр.	Ст. + кр.	Ст.	Ст. + г.п.
Фазовый состав	Ст. + кр.	Ст. + кр.	Ст.	Ст. + г.п.	Ст.	Ст.	Ст. + г.п.	Ст.	Ст. + кр.	Ст. + кр.	Ст.	Ст. + г.п.
Т°С прогрева	660°С	660°С	660°С	700°С	700°С	700°С	700°С	700°С	650°С	650°С	650°С	650°С
SiO ₂	67.11	67.41	65.01	67.59	72.18	73.29	70.65	72.31	70.828	70.83	66.40	70.25
TiO ₂	Н.д.	Н.д.	Н.д.	0.11	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.
Al ₂ O ₃	14.23	14.10	16.19	11.60	11.67	11.14	11.53	12.60	14.123	14.12	14.60	13.88
FeO	0.63	0.53	0.18	0.34	0.17	0.22	0.43	0.42	0.184	0.18	0.20	0.67
MnO	Н.п.о.	Н.п.о.	0.25	0.07	0.09	Н.п.о.	0.08	Н.п.о.	0.139	0.14	0.13	0.07
CaO	0.66	0.73	0.28	0.11	0.13	0.27	0.20	0.31	0.198	0.20	0.10	0.02
Na ₂ O	3.69	3.65	6.17	5.31	4.63	4.54	4.41	4.86	6.43	6.43	5.30	5.65
K ₂ O	4.49	4.47	4.28	3.33	2.75	3.89	3.33	3.68	3.98	3.98	4.08	4.22
Rb ₂ O	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.23	0.23	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.
Cs ₂ O	Н.д.	Н.д.	Н.д.	0.08	0.06	Н.п.о.	Н.п.о.	0.06	Н.п.о.	Н.п.о.	0.12	Н.п.о.
Cl	Н.п.о.	Н.п.о.	0.09	0.12	0.07	0.06	0.19	0.13	0.075	0.08	0.09	0.07
F	0.84	0.51	0.69	0.49	1.03	0.54	0.73	0.66	0.533	0.53	0.32	0.50
H ₂ O*	7.19	7.27	3.74	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.
Сумма-F	90.81	90.89	92.36	88.86	91.88	93.63	90.85	94.54	95.99	91.01	94.87	91.66
A/CNK	1.2	1.2	1.1	0.9	1.1	0.9	1.0	1.0	0.9	1.1	1.0	1.2
ANK	1.3	1.3	1.1	0.9	1.1	1.0	1.1	1.1	0.9	1.1	1.0	1.3

Массив Тириный	1 фаза, гранит, образец 5-тиг-1						2 фаза, обр. тиг-4		2 фаза, керн, обр. А-367		3 фаза, керн, обр. тт-3-1	
	1	2	3	4	5	6	1	2	1	2	1	2
№ анализа												
Фазовый состав	650	650	650	650	650	700	700	700	600	600	650	650
$T^{\circ}\text{C}$ прогрева	Ст. + кр.	Ст. + кр.	Ст. + кр.	Ст. + кр.	Ст.		Ст.	Ст. + г.п.	Ст.	Ст.	Ст. + кр.	Ст.
SiO ₂	70.43	68.74	71.01	70.48	70.42	66.90	69.36	71.33	68.53	69.57	72.40	69.90
TiO ₂	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.06	Н.п.о.	0.07	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.
Al ₂ O ₃	13.13	14.23	12.51	12.68	13.37	14.75	14.20	14.33	13.51	12.13	12.84	13.85
FeO	0.41	0.46	0.40	0.40	0.38	0.96	0.04	0.04	Н.д.	0.21	0.06	0.05
MnO	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.06	0.08	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.
CaO	0.29	0.34	0.26	0.22	0.33	0.41	0.05	0.02	Н.п.о.	Н.п.о.	0.04	Н.п.о.
Na ₂ O	2.74	3.97	4.40	3.36	4.51	3.77	4.06	6.50	4.19	4.21	5.24	6.19
K ₂ O	3.71	3.88	3.50	3.63	4.03	4.15	3.38	2.32	3.89	3.49	3.40	2.45
Rb ₂ O	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.28	0.21	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.
Cs ₂ O	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.06
Cl	0.08	0.08	0.07	0.10	0.09	0.13	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.04	0.07
F	1.46	1.20	1.07	1.26	1.18	1.35	2.67	2.60	0.61	1.14	0.72	2.20
H ₂ O*	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	8.85	7.05	Н.д.	Н.д.
Сумма-F	90.92	91.89	92.23	90.86	93.21	91.09	91.47	94.83	90.12	89.60	94.13	92.63
ACNK	1.5	1.3	1.1	1.3	1.1	1.3	1.4	1.1	1.2	1.1	1.0	1.1
ANK	1.5	1.3	1.1	1.3	1.1	1.4	1.4	1.1	1.2	1.1	1.0	1.1

Примечание. Фазовый состав расплавов включений: ст. – стекло, г.п. – газовый пузырек, кр. – кристалл. H₂O* – содержание воды оценено по содержанию избыточного кислорода (см. методику). Н.д. – нет данных. н.п.о. – ниже предела обнаружения. Содержания MgO и P₂O₅ ниже предела обнаружения во всех анализах.



Фиг. 10. Содержание редких и летучих элементов в породах и стеклах РВ. Условные обозначения: черные залитые точки — РВ, пустые знаки — породы. п.о. — предел обнаружения.

рые сохранили герметичность в ходе прогрева, недостаток суммы микрозондового анализа, который позволяет оценить содержание воды, составляет 5–11 мас. % и может достигать в редких случаях 13 мас. %. В тех случаях, когда содержание воды можно было оценить по избыточному кислороду, величины ее концентраций составили 7–9 мас. %.

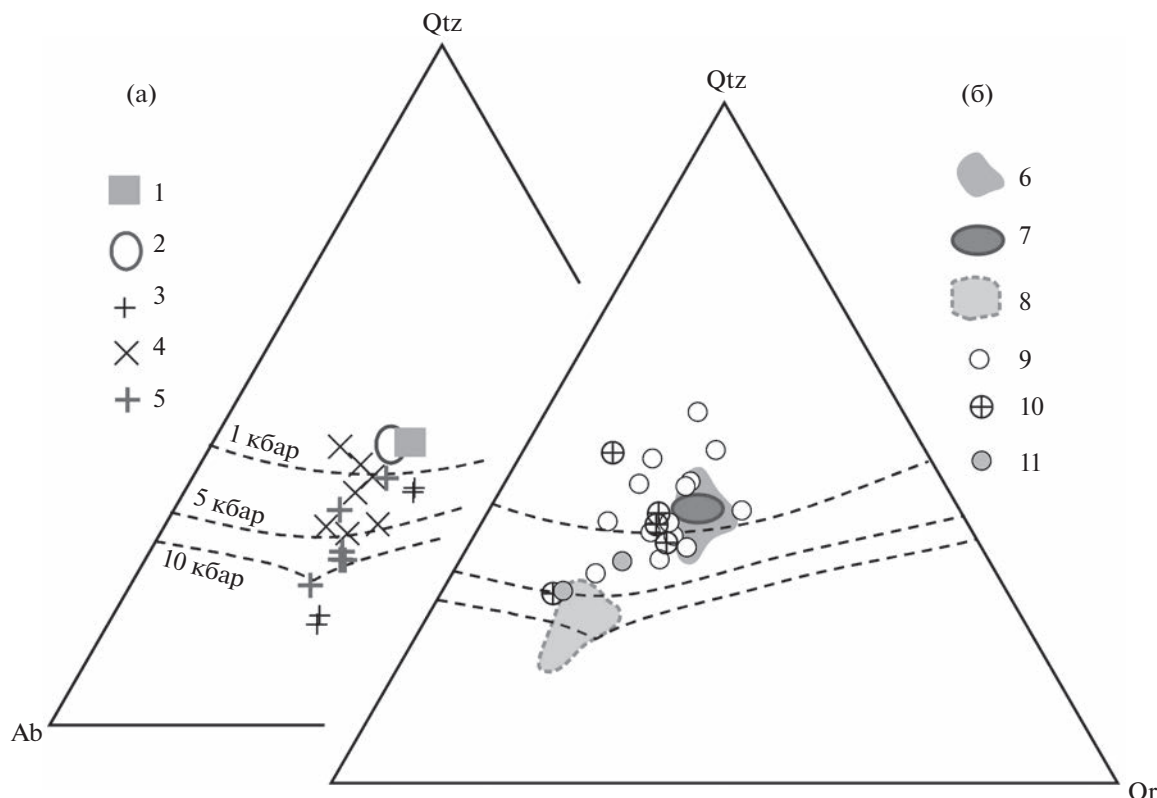
На диаграмме, построенной по соотношениям нормативных альбита, ортоклаза и кварца, которая часто используется для изображения составов редкометалльных гранитов (фиг. 11), составы стекол РВ в кварце гранитов Тигринового образуют поля, близкие к составам пород соответствующих фаз. Это означает, что кварц является ранней фазой. Точки составов расплавов I и II фаз группируются вблизи минимума гаплогранитной котектики при давлении 1 кбар. При этом большая часть точек находится в поле кристаллизации кварца. В целом, как составы пород, так и составы расплавов располагаются в соответствии с альбитовым трен-

дом эволюции водонасыщенных и высокофтористых гранитных магм по (Коваленко, 1977).

Составы РВ в кварце Забытого выстраиваются вдоль минимумов котектик с последовательно возрастающим давлением от 1 до 10 кбар и таким образом также следуют альбитовому тренду. Точки составов РВ в кварце краевых фаций массива ложатся ближе к минимумам при более низких давлениях, в то время как РВ в порфировидных гранитах по составу ближе к котектикам при более высоких давлениях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Генезис редкометалльных гранитов до сих пор вызывает дискуссии, связанные с природой высоких содержаний в них несовместимых элементов. Это обусловлено, главным образом, тем, что эти граниты, а в особенности их Li–F тип, образуются из насыщенных летучими и флюсующими компонентами магм. Высокие, часто на уровне насыщения, содержания в них H_2O , F и щелоч-



Фиг. 11. Состав пород и эволюция составов расплавов Забытого (а) и Тигрино (б) в пересчете на нормативные кварц (Qtz), альбит (Ab) и ортоклаз (Or). Условные обозначения. Забытый: 1 – граниты, 2 – гранит-порфиры контактовой части, 3 – ПВ в кварце гранитов, 4 – ПВ в кварце гранит-порфиров контактовой части, 5 – ПВ в кварце гранит-порфиров; Тигриний: 6 – I фаза, 7 – II фаза, 8 – III фаза, 9 – ПВ в кварце I фазы, 10 – II фазы, 11 – III фазы. Положение изобар при повышенном давлении H_2O от 1 до 10 кбар по (Huang, Wyllie, 1975; Коваленко, 1977).

ных металлов приводят к резкому понижению температуры солидуса и удлинению процесса кристаллизационной дифференциации. Здесь возникает возможность накопления несовместимых элементов, среди которых главную роль играют редкие щелочные (Li, Rb, Cs), щелочно-земельные (Be), высоко-зарядные (Sn, W, Mo, Ta, Nb) литофильные элементы, которые носят обобщенное название “редкие металлы”. Их уровни концентраций в наиболее поздних дифференциатах достигают величин, которые сопоставимы с промышленными рудами этих металлов (Таусон, 1977; Коваленко и др., 1999; Руб, 1997; Попов и др., 1998; Петрография ..., 2001).

Однако не только процесс магматической дифференциации может привести к экстремальному накоплению редких металлов. Высокое содержание воды, фтора и хлора способствует комплексообразованию и переходу этих металлов в фазу водного флюида, которая играет активную роль в эволюции низкотемпературных флюидонасыщенных дифференциатов гранитных магм (Наумов и др., 1982; Рейф, 1990; Thomas et al., 1996; Thomas et al., 2000; Бычков, Матвеева, 2008; Lehman, 2021). В связи с этим одна из концепций предусматривает ведущую роль флюидно-магма-

тического взаимодействия, и даже постмагматического флюидного автометаморфизма в образовании гранитов с высокими концентрациями редких металлов (Коваль, 1998; Таусон, 1977; Антипин и др., 2002; Козлов, 2011, 2013).

Таким образом, проблема роли силикатных магм в концентрировании редких металлов остается нерешенной. Сопоставление процессов эволюции Забытого и Тигрино гранитных массивов, сопряженных с разномасштабной редкометалльной минерализацией, дает существенный вклад в понимание этого вопроса.

Такое сопоставление уже предпринималось в работе (Руб, Руб, 2006). Авторы отметили различную степень дифференцированности магм Забытого и Тигрино массивов и магматическую природу редкометалльных гранитов этих месторождений. Ими также был сделан вывод о гетерогенном состоянии магм и участии водных флюидов в процессе магматической кристаллизации. Однако температуры магматической кристаллизации, определенные методом гомогенизации, существенно превышают полученные нами в данном исследовании. Кроме этого, авторы рассуждают о составе расплавов, оперируя косвенными данными, в то время как в данной работе при-

водятся результаты непосредственного измерения состава закаленных расплавных включений. Более подробные данные о составах расплавов, формировавших гранитоиды Тигриного массива, приведены в работе (Смирнов и др., 2014), где подтверждены предположения, сделанные в (Руб, Руб, 2006) относительно состава исходных расплавов, высокое содержание воды и фтора, а также присутствие флюидной фазы в ходе магматической кристаллизации. Недавно, опираясь на особенности геохимии пород Тигриного массива (Крук и др., 2022), был сделан вывод о длительной магматической истории, включавшей в себя эпизод интенсивной дегазации магмы во время становления пород III фазы внедрения Тигриного массива.

Еще в (Руб, Руб, 2006) было отмечено, что гранитоиды Тигриного и Забытого массивов обладают общими чертами и последние можно считать менее дифференцированными аналогами первых. Это подтверждается нашими исследованиями, но следует добавить, что эти два массива отличались самой историей магматического этапа развития их РМС.

Оба массива возникли в результате эволюции и внедрения высококремнистых относительно высокоглиноземистых кислых магм нормальной щелочности, обогащенных водой, фтором и редкими металлами. Для сформировавшихся пород характерен существенно калиевый профиль щелочности. Однако, как было показано в (Смирнов и др., 2014), обогащение калием может быть связано не столько с составом силикатного расплава, сколько с флюидно-магматическим взаимодействием. Повышенные содержания фтора и редких металлов позволяет отнести породы обоих массивов к Li–F типу редкометалльных гранитов.

Особенности составов слюд, являющихся прекрасными индикаторами геохимических особенностей процессов магматической кристаллизации, показывают, что в ходе эволюции обоих массивов происходили достаточно резкие изменения условий. Составы слюд из гранитоидов Забытого относятся к аннитам и сидерофиллитам, обогащенным литием и фтором. Они разбиваются на две группы: сидерофиллитов и аннитов, которые характерны для разных пород штока. Анализ закономерностей изменения их состава позволяет полагать, что все породы образовались из единого источника, но слюды гранит-порфиров, отобранных из штольни 2, наиболее обогащены фтором, литием и рубидием. Это может означать, что они отвечают более высокой степени дифференциации исходной магмы, чем порфировидные граниты и гранит-порфиры штолен 3 и 4. Очевидный разрыв между отдельными группами, видимый на фиг. 5, может быть подтверждением, что породы с разными слюдами отвечают именно разным фазам внедрения, а не разным фаціальным разновидностям.

Слюды риолит-порфиров I фазы Тигриного интрузива похожи по составу на слюды Забытого,

но отличаются чуть более высокой фтористостью и редкометалльностью.

Слюды II и III фаз (Малый шток) резко отличаются от слюд I фазы и не имеют ничего общего со слюдами гранитов Забытого. Это слюды ряда циннвальдит–полилитионит, типичные для редкометалльных литий-фтористых гранитов. Важной особенностью, отличающей слюды Малого штока от слюд Большого штока, является резкое обеднение хлором. Очевидно, что ни по главным компонентам (фиг. 5), ни по содержаниям фтора и хлора составы слюд Малого штока не являются продолжением эволюционного ряда слюд Большого штока. Слюды гранитоидов II и III фаз также имеют существенные различия. Слюды из гранитов III фазы не образуют единого эволюционного тренда со слюдами из гранитов II фазы. Они отличаются несколько пониженными содержаниями Al_2O_3 и обеднены TiO_2 и MgO . Если слюды риолит-порфиров I фазы и гранитов II фазы могут рассматриваться как части одного эволюционного ряда, то составы слюд гранитов III фазы лежат вне этого ряда.

Анализ составов слюд показывает, что магмы массивов Тигриного и Забытого на ранних стадиях становления имели много общего. Относясь к редкометалльным магмам Li–F типа, они были обогащены хлором и фемическими компонентами. Образование Малого штока Тигриного месторождения, по-видимому, имеет значительные отличия как по условиям, так и по составу магм, что и зафиксировано в резком различии состава слюд. Тем не менее, магмы I и II фаз, судя по составам слюд, являлись продуктом единого процесса дифференциации, вероятнее всего, включавшего фракционирование остаточного расплава еще до начала кристаллизации слюд. Этим объясняется разрыв в составах слюд гранитоидов I и II фаз, лежащих на одной линии тренда. Такой вывод хорошо согласуется с таким же заключением, сделанным в (Крук и др., 2022) на основании петро-геохимических данных.

Вероятнее всего, состав расплавов, из которых кристаллизовались слюды гранитоидов III фазы, был близок к составу расплавов II фазы и также относился к редкометалльному Li–F типу, но был резко обеднен фемическими компонентами, благодаря процессу, который не затронул магмы I и II фаз и, возможно, был связан с дегазацией, отмеченной в (Крук и др., 2022), которая вполне могла бы объяснить вынос фемических компонентов.

Особенности эволюции составов слюд хорошо согласуются с полученными в данном исследовании результатами изучения химизма минералообразующих сред. Анализ состава прогретых РВ показывает, что магматические расплавы обоих массивов были высококремнистыми, обогащенными водой и фтором. Составы стекол РВ в кварце в целом близки к валовым составам соответствующих пород, что подтверждает раннюю кристалли-

зацию кварца и согласуется с петрографическими наблюдениями. Однако составы РВ отличаются от состава пород преобладанием натрия над калием. Так же, как и составы пород, составы РВ следуют альбитовому тренду эволюции. Все это хорошо согласуется с выводом (Руб, Руб, 2006) о магматической природе редкометалльных гранитов обоих массивов.

Вода в расплавах обоих массивов является главным летучим компонентом. Ее высокие содержания в расплавах и наличие включений водных флюидов, сингенетичных с расплавными, говорит о насыщенности магм водой. Для типичного риолитового состава содержания воды, оцененные в рамках данного исследования (7–11 мас. %), потребовали бы создать давление в пределах 2.8–4.3 кбар (Newman, Lowenstern, 2013). Однако эта модель не позволяет учесть особенности составов редкометалльных гранитных расплавов, в которых повышенная глиноземистость может способствовать увеличению растворимости воды (Behrens, Jantos, 2001). Таким образом, давление в очагах редкометалльно-гранитных магм обоих месторождений не превышало 3–4 кбар. Следование альбитовому тренду может отвечать росту флюидного давления в очаге и накоплению фтора по мере эволюции.

С магматическими расплавами сосуществовал достаточно высокоплотный ($0.65\text{--}0.85\text{ г/см}^3$) водный флюид. В отличие от предыдущих исследователей, мы не обнаружили большого разнообразия солевых составов, о чем говорит небольшой диапазон температур начала плавления замороженных включений ($-21\text{--}-26^\circ\text{C}$). Нами также не были обнаружены включения рассолов, которые описываются в (Руб, Руб, 2006) со ссылкой на работу (Хетчиков и др., 1991). Все исследованные нами сингенетичные с расплавными ФВ содержат низкоконцентрированный солевой раствор с соленостью не более 7 мас. % NaCl эквивалента. Отсутствие явных признаков фазовой сепарации на магматическом этапе подтверждает сделанный выше вывод о высоком флюидном давлении.

Полученные данные говорят о крайне низких температурах магматической кристаллизации для обоих массивов. Эти температуры не превышали 550°C , что обусловлено очень высокими содержаниями воды и фтора в магме.

Несмотря на то, что общие черты эволюции магм обоих массивов очень близки, данные по составам расплавов свидетельствуют о значительных различиях.

Составы расплавов двух ранних фаз внедрения массива Тигриного близки к расплавам гранитоидов массива Забытого, что и предполагалось на основе анализа состава слюд. Эти расплавы отличаются повышенным содержанием хлора, пониженным относительно более поздних фаз Тигриного содержанием фтора. Таким образом, можно сделать вывод о том, что действительно составы магмы Забытого отвечают наименее дифферен-

цированным порциям магм Тигриного (Руб, Руб, 2006). Широкий разброс точек состава расплавов I и II фаз Тигриного и расположение точек выше низкобарической и низкофтористой гаплогранитной котектики (фиг. 11) может быть признаком открытости магматической системы и ее дегазации. Точки составов расплавов штока Забытого образуют более компактную группу вблизи низкобарической котектики и более четко выраженный тренд от гранит-порфиров к порфировидным гранитам (фиг. 11), что позволяет предположить более герметичные условия эволюции магмы этого массива.

Совпадая с расплавами I фазы Тигриного и расплавами Забытого по главным пороодообразующим компонентам, расплавы II фазы Тигриного резко отличаются от них повышенным содержанием фтора и редких щелочных металлов и обеднением хлором. В этом отношении расплавы II фазы близки к расплавам III фазы Тигриного. В отличие от фтора, хлор проявляет тенденцию к перераспределению в фазу водного флюида при его отделении от расплава. Вероятно, именно масштабы дегазации и отличают развитие штока Забытого от Тигриного. Кристаллизационная дифференциация способствовала накоплению в остаточных расплавах фтора и редких металлов и тем самым сформировала геохимический облик магмы II фазы. Накопление воды способствовало росту давления и при благоприятных условиях привело к выделению водного флюида, сконцентрировавшего в себе хлор, фемические компоненты, а также ряд редких металлов (Li, Sn, W, Mo). Удаление этого флюида, тем не менее, не привело к полному истощению расплава по Ta, Nb, Li и фтору, и не препятствовало кристаллизации в подчиненном количестве циннвальдита, топаза и тантало-ниобатов.

Расплавы III фазы внедрения Тигриного массива обладают исключительно высокой фтористостью. Наши наблюдения показали, что даже при низких содержаниях фтора в расплаве, во включениях обнаруживаются недоплавленные кристаллы флюорита. Подобно расплавам II фазы, расплавы III фазы не содержат значительных концентраций хлора и обогащены редкими щелочными элементами. Однако обеднение валовых составов пород по редким элементам и фтору, наличие тетраэдр-эффекта в составах РЗЭ (Крук и др., 2022) говорит о более интенсивном, по сравнению с II фазой, флюидно-магматическом взаимодействии и удалении указанных элементов из расплава флюидной фазой в условиях открытой системы. Именно этим можно объяснить менее выраженную по сравнению с Забытым приуроченность составов расплавов II и III фазы Тигриного массива к альбитовому тренду.

Помимо резкого различия в режимах дегазации, магматогенные флюиды Забытого и Тигриного также имеют существенное различие в составах растворенных газов. Флюид Тигриного в большей степени обогащен CH_4 по сравнению с

Забытым. В отличие от Тигрино, флюиды Забытого демонстрируют присутствие небольшого количества метана только на самых поздних стадиях развития (неопубликованные данные авторов). Высокие содержания CH_4 , как предполагалось ранее, могут быть связаны с привнесением в магматический очаг флюидной фазы, выделяющейся при метаморфизме осадочных пород региона или отделяющейся при кристаллизации более глубоких, в том числе и мантийных магм (Смирнов и др., 2014). Таким образом, полученные нами данные согласуются с тем, что развитие РМС месторождения Тигриное было связано с взаимодействием расплавов эволюционирующего очага с трансмагматическими флюидами и последующим выносом вещества этими флюидами на уровень становления рудных грейзеновых залежей или жильных серий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в ходе данного исследования результаты показывают, что развитие РМС месторождений Забытого и Тигрино связаны с одинаковым типом магм, относящихся к редкометалльному Li–F типу. Эволюция очагов этих магм происходила в условиях насыщенности водной флюидной фазой, вероятно при высоком флюидном давлении. Начальные стадии эволюции связаны с магмами, расплавы которых были обеднены по сравнению с более поздними порциями редкими металлами и фтором и обогащены хлором и фемическими компонентами. Дальнейшая эволюция массива Забытого протекала в относительно герметичных условиях и привела к небольшому обогащению остаточных расплавов фтором и редкими элементами, что зафиксировано в составах слюд. В отличие от Забытого, эволюция очага массива Тигрино протекала в менее герметичных условиях. Расплавы II фазы в результате кристаллизационной дифференциации были обогащены фтором и редкими элементами, но испытали дегазацию с выносом хлора, вероятно части редких и фемических элементов. Наиболее высокой интенсивности процессы дегазации достигли во время формирования гранитов III фазы внедрения.

Различия в масштабах оруденения двух рассматриваемых РМС могли быть обусловлены различиями во флюидном режиме эволюции магматических очагов при более существенном участии в развитии Тигриной РМС потоков трансмагматических флюидов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории рентгеноспектральных методов анализа ИГМ СО РАН к. г.-м. н. Н.С. Карманову и В.Н. Королюку за всестороннюю помощь и проведение анализов водосодержащих стекол прогретых РВ. Для работы ав-

торами использованы образцы гранитоидов месторождения Забытого, предоставленные ранее д. г.-м. н. В.Г. Гоневчуком (ДВГИ ДВО РАН).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках реализации научного проекта № 20-05-00550, а также государственного задания ИГМ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Антипин В.С., Холлс К., Митичкин М.А., Скотт П., Кузнецов А.Н. Эльваны Корнуолла и Южной Сибири – субвулканические аналоги субшочных редкометалльных гранитов // Геология и геофизика. 2002. Т. 43, № 9. С. 847–857.
- Бычков А. Ю., Матвеева С.С. Термодинамическая модель формирования рудных тел вольфрамитового жильно-грейзенового месторождения Акчатау // Геохимия. 2008. № 9. С. 934–954.
- Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России (ред. А.И. Ханчук). Кн. 1. Владивосток: Дальнаука, 2006. 572 с.
- Гоневчук В.Г., Коростелев П.Г., Семяняк Б.И. О генезисе оловянного месторождения Тигриное // Геология рудн. месторождений. 2005. № 3. С. 249–264.
- Коваленко В.И., Костицын Ю.А., Ярмолюк В.В., Будников С.В., Ковач В.П., Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Антипин В.С. Источники магм и изотопная (Sr, Nd) эволюция редкометалльных Li–F гранитоидов // Петрология. 1999. Т. 7. № 4. С. 401–429.
- Коваленко В.И. Петрология и геохимия редкометалльных гранитоидов. Новосибирск: Наука, 1977. 205 с.
- Коваль В.П. Региональный геохимический анализ гранитоидов. М.: Издательство СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1998. 483 с.
- Козлов В.Д. Особенности редкоэлементного состава и генезиса гранитоидов шахтаминского и кукульбейского редкометалльного комплексов Агинской зоны Забайкалья // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 5. С. 676–689.
- Коростелев П.Г., Гоневчук В.Г., Гоневчук Г.А., Горбач Г.И., Залевская В.Н., Кокорин А.М., Кокорина Д.К., Левчук Л.С., Недашковский А.П. Минеральные ассоциации месторождений олова и вольфрама на Дальнем Востоке. Владивосток: ДВО АН СССР, 1990. С. 17–61.
- Котов А.А., Смирнов С.З., Плечов П.Ю., Персиков Э.С., Черткова Н.В., Максимович И.А., Карманов Н.С., Бухтияров П.Г. Методика определения содержания воды в природных расплавах риолитового состава методами спектроскопии комбинационного рассеяния и электронно-зондового микроанализа // Петрология. 2021. Т. 29. № 4. С. 429–448.
- Крук Н.Н., Гаврюшкина О.А., Федосеев Д.Г., Орехов А.А., Крук Е.А., Касаткин С.А., Медников С.Л. Редкометалльные граниты массива Тигриный (Сихотэ-Алинь): геохимия, минералогия и особенности эволюции // Тихоокеанская геология. 2022. Т. 41. № 1. С. 46–64.
- Крылова Т.Л., Pandian M.S., Бортников Н.С., Vijay Anand S., Гореликова Н.В., Гоневчук В.Г., Коростелев П.Г. Вольфрамовые и оловянно-вольфрамовые месторождения Дегана (Раджастан, Индия) и Тигриное (Приморье, Россия): состав минералообразующих флюидов и условия отложения вольфрамита // Геология рудн. месторождений. 2012. Т. 54. № 4. С. 329–349.

- Наумов В.Б., Коваленко В.И., Косухин О.Н. Параметры кристаллизации онгонитовых магм по данным изучения расплавных включений // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 2. С. 435–437.
- Петрография и петрология магматических, метаморфических и метасоматических горных пород. Под ред. В.С. Попова и О.А. Богатикова. М.: Логос, 2001. 768 с.
- Попов В.С. Новые магматические горные породы // Соросовский образовательный журн. 1998. № 6. С. 60–64.
- Рейф Ф.Г. Рудообразующий потенциал гранитов и условия его реализации. М.: Наука, 1990. 181 с.
- Руб А.К. Зональность редкометалльных гранитоидов, отраженная в эволюции состава акцессорных тантало-ниобатов и сопутствующих минералов // Минеральное сырье. 1997. № 1. С. 58–73.
- Руб А.К., Руб М.Г., Чистякова Н.И., Кривошеков Н.Н., Руб И.А. Минералого-геохимические особенности олово-вольфрамовой минерализации месторождения Тигриное (Центральный Сихотэ-Алинь) // Тихоокеанская геология. 1998. Т. 17. № 5. С. 78–88.
- Руб М.Г., Руб А.К., Кривошеков Н.Н., Ашихмина Н.А. Редкометалльные граниты и руды месторождения Тигриное, Центральный Сихотэ-Алинь // Петрология. 1998. Т. 6. № 1. С. 16–29.
- Руб А.К., Руб М.Г. Редкометалльные граниты Приморья. М.: ВИМС, 2006. 86 с.
- Смирнов С.З., Бортников Н.С., Гонецчук В.Г., Гореликова Н.В. Составы расплавов и флюидный режим кристаллизации редкометалльных гранитов и пегматитов Тигрино Sn–W месторождения (Приморье) // Докл. РАН. 2014. Т. 456. № 1. С. 95–100.
- Таусон Л.В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. М.: Наука, 1977. 280 с.
- Томсон И.Н., Тананаева Г.А., Полохов В.П. Взаимоотношения различных типов оловянного оруденения в южном Сихотэ-Алине (Россия) // Геология рудн. месторождений. 1996. Т. 38. № 4. С. 357–372.
- Травин А.В. Термохронология субдукционно-коллизиионных, коллизиионных событий Центральной Азии. Автореферат диссертации на соискание степени доктора геолого-минералогических наук. Новосибирск, 2016. 278 с.
- Ханчук А.И. Геологическое строение и развитие континентального обрамления северо-запада Тихого океана: автореф. дис. ... д-ра геол.-минер. наук. М., 1993. 31 с.
- Хетчиков Л.Н., Пахомова В.А., Гвоздев В.И., Руб А.К. Особенности флюидного режима некоторых гранитоидных систем Приморья // Владивосток: ДВО АН СССР. 1991. Препринт. 40 с.
- Baksi A.K., Aribald D.A., Farrar E. Intercalibration of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating standards // Chem. Geol. 1996. V. 129. P. 307–324.
- Behrens H., Jantos N. The effect of anhydrous composition on water solubility in granitic melts. American Mineralogist. 2001. V. 86. P. 14–20.
- Boynton W.V. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies // Rare earth element geochemistry. Amsterdam et al.: Elsevier, 1984. P. 63–114.
- Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J., Arculus R.J., Ellis D.J., Frost C.D. A geochemical classification for granitic rocks // J. Petrol. 2001. V. 42. P. 2033–2048.
- Gonevchuk V.G., Gonevchuk G.A., Kokorin A.M., Korostelev P.G., Semjenjak B.I. Rare Metal (Li–F) Granites and Related Mineralization in the Arminsky Ore District (Primorye, Russia) // Anatomy and Textures of Ore Bearing Granitoids of Sikhote Alin (Primorye Region, Russia) and Related Mineralization. Potsdam, 1998. P. 20–24.
- Huang W.-L., Wyllie P.J. Melting reactions in the system $\text{NaAlSi}_2\text{O}_8\text{--KAlSi}_3\text{O}_8\text{--SiO}_2$ to 35 kilobars, dry and excess water // J. Geol. 1975. V. 83. P. 737–48.
- Khanchuk A.I., Kemkin I.V., Kruk N.N. The Sikhote-Alin orogenic belt, Russian South East: Terranes and the formation of continental lithosphere based on geological and isotopic data // J. Asian Earth Sci. 2016. V. 120. P. 117–138.
- Le Maitre R.W. A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms: Recommendations of the International Union of Geological Sciences, Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks. Oxford: Blackwell, 1989. 193 p.
- Lehmann B. Formation of tin ore deposits: A reassessment // Lithos. 2021. P. 402–403.
- Maniar P.D., Piccoli P.M. Tectonic discrimination of granitoids // Geological Society of America Bulletin. 1989. V. 101. P. 635–643.
- Morgan G.B., London D. Effect of current density on the electron microprobe analysis of alkali aluminosilicate glasses // American Mineralogist. 2005. V. 90. P. 1131–1138.
- Newman S., Lowenstern J.B. Volatile Calc: a silicate melt– H_2O – CO_2 solution model written in Visual Basic for excel // Computers & Geosciences. 2002. V. 28. № 5. P. 597–604.
- Rickwood P.C. Boundary lines within petrologic diagrams which use oxides of major and minor elements // Lithos. 1989. V. 22. P. 247–263.
- Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. Blackwell, Oxford, 1985.
- Steiger R.H., Jager E. Subcommittee on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology // Earth Planet. Sci. Letters. 1977. P. 36. P. 359–361.
- Thomas R., Webster J.D., Heinrich W. Melt inclusions in pegmatite quartz: complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids at low pressure // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2000. V. 144. P. 457–472.
- Thomas R., Rhede D., Trumbull R.B. Microthermometry of volatile-rich silicate melt inclusion in granitic rocks // Zeitschrift für Geologische Wissenschaften. 1996. V. 24. P. 507–528.
- Tischendorf G., Gottesmann B., Forster H.J., Trumbull R.B. On Li-bearing micas: estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation // Mineralogical Magazine. 1997. V. 61. № 6. P. 809–834.

УДК 553.85

МИНЕРАЛОГИЯ, УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ГЕНЕЗИС АГРЕГАТОВ САМОРОДНЫХ И СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ПОЛДНЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЕМАНТОИДА (СРЕДНИЙ УРАЛ)

© 2023 г. В. В. Мурзин^а, *, Д. А. Варламов^б, **, Е. С. Карасева^а, А. Ю. Кисин^а

^аИнститут геологии и геохимии УрО РАН, ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110 Россия

^бИнститут экспериментальной минералогии РАН, ул. Академика Осипяна, 4, Черногловка, 142432 Россия

*E-mail: murzin@igg.uran.ru

**E-mail: dima@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 21.04.2023 г.

После доработки 21.06.2023 г.

Принята к публикации 11.07.2023 г.

Описаны полиминеральные агрегаты округлых форм (“желваки”), сложенные самородными и сульфидными минералами Cu, Ni, Fe, Ag и других элементов из жильных магнетит-кальцит-хризотилитовых пород с ювелирным демантоидом в Коркодинском гипербазитовом массиве. Общей чертой шести выделенных типов самородно-сульфидных желваков, сложенных самородной медью, хизлевудитом, пентландитом, купритом и другими сульфидно-самородными минералами, является сфероидальная форма, что сближает их с отдельными зернами других минералов жильной массы (кальцит, магнетит и др.). В хизлевудит-пентландитовых желваках обнаружены специфические симплектиты ртутистого серебра и никелистой меди в хизлевудите, а также аварунита — в Со-пентландите. Совпадающий набор рудных минералов во вмещающем жильную массу серпентините (самородные медь, ртутистое серебро, хизлевудит, пентландит, аварунит) и желваках из жильного материала свидетельствует об их генетической связи и сопряженности демантоидной минерализации с эволюционирующими процессами серпентинизации.

Установлено, что желваки образовались при температуре ниже 380°C в восстановительных условиях при очень низких значениях фугитивности серы (10^{-17} – 10^{-27} бар) и кислорода (10^{-30} бар при 200°C – 10^{-21} бар при 350°C). Для хизлевудит-пентландитовых желваков такие условия сохранялись в течение всего времени их формирования, в то время как для других желваков восстановительные условия ранних парагенезисов сменялись окислительными в поздних парагенезисах, что фиксируется замещением самородной меди купритом.

Предполагается, что особенности морфологии и строения самородно-сульфидных желваков, присутствие в них симплектитовых сростаний рудных минералов связано со специфическими условиями, создающимися при декомпрессии корово-мантийной смеси, поднимающейся к поверхности в зоне разлома. Источником металлов был глубинный высокотемпературный флюид, взаимодействующий с основными и ультраосновными породами в восстановительных условиях при низком значении отношения вода—порода (W/R).

Ключевые слова: демантоид, самородная медь, ртутистое серебро, хизлевудит, аварунит, симплектиты, декомпрессия, корово-мантийная смесь, серпентинизация

DOI: 10.31857/S0016777023060060, **EDN:** IBHRUT

ВВЕДЕНИЕ

Демантоид — самая дорогостоящая разновидность граната андрадита, что позволило У.Р. Филлипсу и А.С. Таланцеву (Phillips, Talantsev, 1996) назвать уральский демантоид “царем в семействе гранатов”. Впервые демантоид открыт и описан в золотоносных россыпях на Среднем Урале в середине 19-го века. В начале 20-го века было открыто Полдневское месторождение демантоида в ультраосновных породах, расположенное в 100 км к

югу от г. Екатеринбурга. Геологоразведочные работы на месторождении были начаты только в 90-х годах прошлого столетия и продолжают в настоящее время.

Кроме Урала, демантоиды в серпентинитах известны в Италии, Иране, Пакистане, США, Китае, Словакии, на Кавказе и Камчатке (Adamo et al., 2009, 2015; Ahadnejad et al., 2022 и др.). Промышленно значимые месторождения демантоида из-

вестны также в скарнах Намибии и Мадагаскара (Rondeau et al., 2006).

Коренные месторождения демантоида в ультраосновных породах остаются слабоизученными, поскольку исследования обычно направлены только на сам драгоценный камень. Многие вопросы генезиса, места и условий образования демантоида остаются нерешенными, в том числе такие, как поисковые признаки и критерии. Исследования на уральских месторождениях (Полдневском и Коркодинском) показали отсутствие структурного контроля минерализованных жил с демантоидом, что сказывается на эффективности поисковых и геологоразведочных работ (Киссин и др., 2020).

Возможностью решения указанных проблем представляется наличие опытных эксплуатационных карьеров на Полдневском и Коркодинском месторождениях демантоида на Среднем Урале. В этих месторождениях демантоид локализуется в жилах выполнения в серпентинизированных породах и ассоциирует с серпентином, форстеритом, магнетитом, карбонатами, клинохлором. Жилы с этими минералами весьма распространены на месторождении, но демантоид встречается довольно редко. Характерной чертой демантоида Полдневского месторождения, как и в целом демантоида всех других месторождений Урала, является обилие в его зернах волосовидных включений типа “конский хвост”. При детальном исследовании этих “включений” они оказались полыми каналами, образованными в результате специфического роста кристаллов демантоида, механизм которого пока не ясен (Kissin et al., 2021).

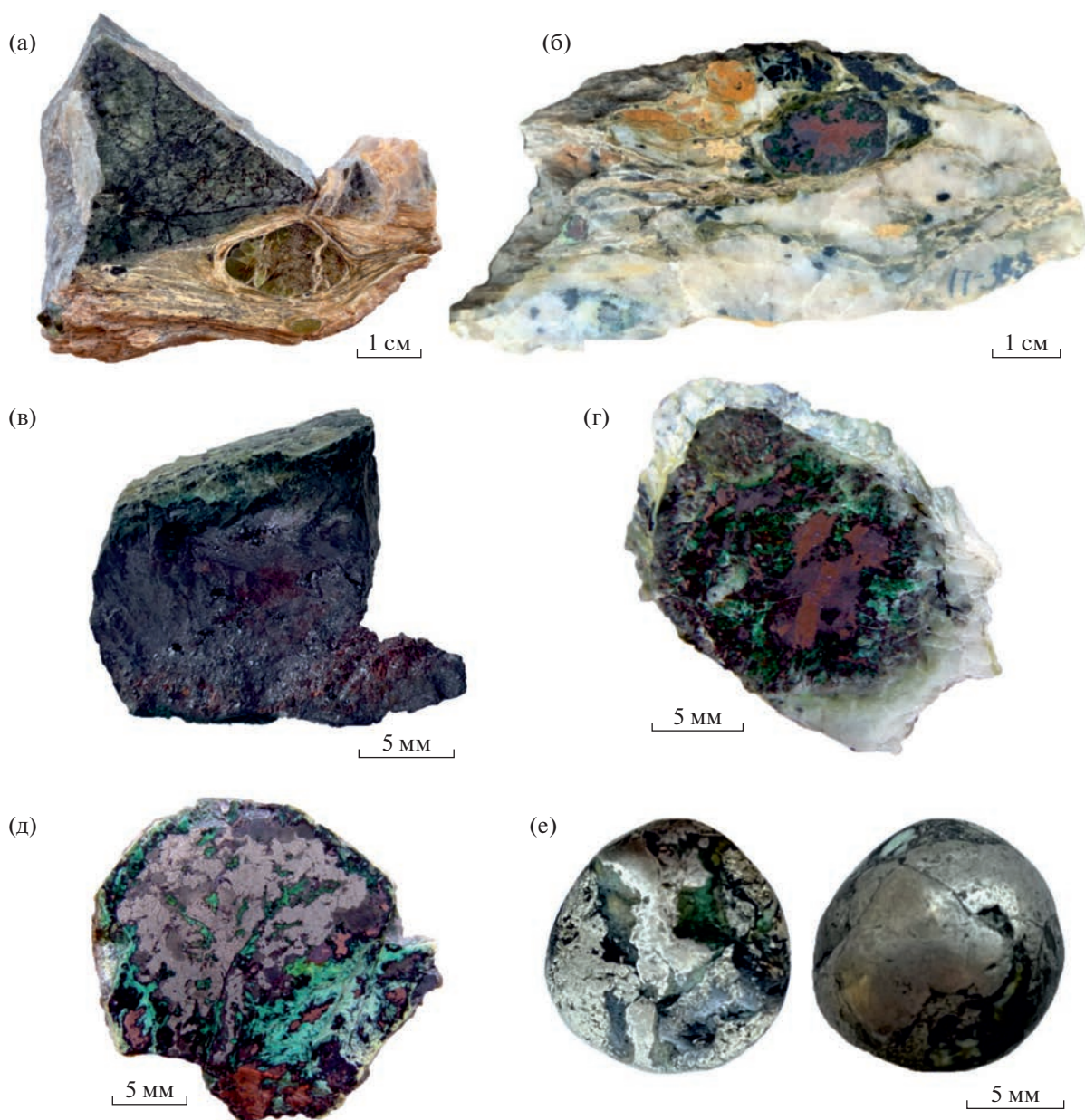
Объектом настоящего исследования стали полиминеральные агрегаты (желваки, стяжения, скопления; далее “желваки”) в жилах выполнения, сложенные самородными и сульфидными минералами меди, никеля, железа и других элементов, нередко встречаемые при добыче ювелирного демантоида на Полдневском месторождении. В результате гипергенных процессов породы около желваков обычно окрашены в яркие зеленые цвета за счет образования в них карбонатов и гидрокарбонатов Cu и Ni, что на практике используется в качестве поискового признака жил с демантоидом. Исследование морфологии, строения и минерального состава желваков позволило получить новые данные о генезисе и физико-химических условиях образования как самих желваков, так и ассоциирующего с ними демантоида.

Краткая характеристика Полдневского месторождения демантоида

Полдневское месторождение демантоида приурочено к Коркодинскому гипербазитовому массиву, описание которого приводится по (Калуги-

на и др., 2017). Протяженность массива около 12 км при ширине до 2 км; вытянут в север-северо-западном направлении согласно простиранию вмещающего одноименного дизъюнктивного нарушения зоны Главного Уральского разлома (ГУР). В строении массива принимают участие дуниты и клинопироксениты, реже гарцбургиты, иногда – верлиты и вебстериты. Породы серпентинизированы и тектонизированы. В ассоциации с ультрабазиитами отмечены эклогитоподобные амфиболиты. Считается, что Коркодинский массив представлен пластиной толщиной 200–300 м, полого залегающей на нижнепалеозойских породах и перемещенной на запад в составе более крупного надвига. Лежащий контакт пластины падает под углом 45°–50°, а висячий – 20°–70° на восток.

Месторождение вскрыто небольшими карьерами-траншеями (протяженностью до 150 м, при ширине 3–5 м и глубиной до 20 м в интервалах с демантоидной минерализацией) и несколькими магистральными канавами протяженностью до 400 м, вскрывших в различной степени серпентинизированные дуниты и клинопироксениты. На месторождении выявлено 7 крупных (до 200 м протяженностью, при ширине 0.5–4.5 м) и около 20 небольших субмеридиональных линейных зон повышенной трещиноватости (зоны разуплотнения). В плане они сближенные, кулисообразные, слабоизвилистые, субпараллельные; падение субвертикальное, $\pm 30^\circ$. Зоны разуплотнения обычно представлены многочисленными, различно ориентированными жилами выполнения декомпрессионных трещин, с околожильной серпентинизацией вмещающих пород (дунитов и клинопироксенитов). Жилы выполнения сложены минералами серпентина (антгорит, клинохризотил, лизардит) и кальцитом. Мощность измеряется первыми сантиметрами и редко достигает 10–20 см. Структура жил волокнистая, грубоволокнистая, шестоватая, столбчатая, с линейностью, ориентированной под углом к границам с вмещающими породами. Обычно присутствуют кристаллы магнетита, вытянутые согласно линейности. Только к единичным жилам приурочена минерализация демантоида. Форма жил линзовидная; по простиранию прослеживаются на 1.5–2.5 м, при мощности 2–3 см, редко до 10–15 см и крутом падении. По простиранию жил проводники (трещины, прожилки) отсутствуют, по падению они прослежены выработками на глубину до 20 м, со смещением в ту или иную сторону (рудные столбы). Минеральный состав жил с демантоидом не отличается от жил без демантоида. В жилах демантоид распределен неравномерно и образует гнездообразные скопления. По результатам полевых исследований выяснено, что минерализация демантоида не имеет структурного контроля, встречается и за пределами зон разуплотнения и, по сути, слагает рудные столбы



Фиг. 1. Морфология и строение желваков демантоида (а) и самородно-сульфидных (б) в серпентин-кальцитовый породе и извлеченных из породы желваков III (в), IV (г), V (д) и VI (е) типов.

(Кисин и др., 2020; Карасева и др., 2021). Особенно наглядно это проявлено на Коркодинском месторождении, в 7 км к югу, где зоны разуплотнения отсутствуют и жилы с демантоидной минерализацией одиночные, не связанные между собой и прослеживаются только по падению. Это обстоятельство сильно осложняет проведение геологоразведочных и добычных работ.

Демантоид имеет округлую форму и радиально-секториальное строение. Такую же форму имеют и изученные нами рудные желваки, а также некоторые зерна карбонатов и магнетита (фиг. 1а, б). Минералы серпентина (клинохризотил, лизардит, ан-

тигорит), вмещающие демантоид, представлены вытянутыми, волокнистыми или шестоватыми агрегатами, ориентированными согласно вектору раскрытия вмещающих трещин растяжения. Зерна минералов в минерализованных зонах обычно не деформированы и несут признаки роста в условиях всестороннего растяжения и декомпрессии (Карасева и др., 2021).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы рудных желваков для исследований предоставлены геологами ООО Корпорация

“Маяк”, выполнявшими геологоразведочные работы на Полдневском месторождении демантоида. Всего исследовано более 10 образцов рудных желваков, размерами от 5 мм до 5 см, в т. ч. в полированных шлифах и аншлифах. Минеральный состав желваков и химический состав слагающих их минералов предварительно изучался методами оптической микроскопии, затем — растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

Электронно-зондовый микроанализ, включающий получение изображений исследуемых объектов во вторичных (secondary) и отраженных (обратно-рассеянных, back-scattered) электронах, а также рентгеноспектральный локальный микроанализ, выполнялся в ИЭМ РАН на цифровом электронном сканирующем микроскопе Tescan VEGA-II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 и спектрометром с волновой дисперсией Oxford INCA Wave 700. Расчеты результатов рентгеноспектрального микроанализа выполнялись с помощью программы INCA Energy 300. Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе поглощенных электронов на образцах — от 150 до 400 пикоампер (в зависимости от микрорельефа, структуры и состава образца). Размер электронного зонда на поверхности образца составлял 157–180 нм. Аналитические линии и стандарты: FeK_{α} , CoK_{α} , NiK_{α} , CuK_{α} , ZnK_{α} , MnK_{α} , TiK_{α} , AgL_{α} , AuM_{α} (металлы); SK_{α} (FeS_2 синт.); HgM_{α} ($HgTe$ синт.); OK_{α} (SiO_2). Кислород рассчитывался, как правило, по стехиометрии, для проверки (при варьирующей валентности — гематит, куприт) использовалось прямое измерение кислорода.

ТИПЫ РУДНЫХ ЖЕЛВАКОВ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

По особенностям строения и минерального состава желваков выделены шесть типов (табл. 1). Желваки всех типов приурочены к жильному материалу. Первые два типа имеют микроскопические размеры, округлую или овальную форму и строение, характерное для жеод, т.е. с полостью в центральной части и радиальными микротрещинами, отходящими от полости к поверхности зерен. Размер их обычно не превышает 1–2 мм. Остальные типы желваков более крупные (от 2–3 до первых сантиметров) и характеризуются разнообразием форм: от округлой до линзовидной (фиг. 1в–е).

Микрожеоды магнетита (I тип)

Обнаружены в жильной массе, сложенной хризотилом, карбонатом, магнетитом, демантоидом и другими минералами. Полости в микрожеодах заполнены кальцитом, насыщенным угловатыми

включениями самородной меди и халькозина (фиг. 2а, б). Краевая часть полости, примыкающая к магнетиту, сложена самородной медью и небольшим количеством халькозина и Fe–Mg карбоната, проникающими и в радиальные микротрещины в магнетите.

Микрожеоды брусита (II тип)

Обнаружены в серпентин-бруситовых прожилках тонкопластинчатого строения, пересекающих серпентинит, примыкающий к жилам с демантоидом. В центральной части полостей находится самородная медь в сростании с кальцитом, которые также выполняют радиальные микротрещины в брусите (фиг. 2в). В виде мелких включений (иногда ограненных) в самородной меди присутствуют халькозин и Cu-хизлеудит. Выделения самородной меди замещаются в краевых частях купритом (фиг. 2г).

Желваки гематита с самородной медью и купритом (III тип)

Желваки этого типа, как и все другие, встречаются в жилах с демантоидной минерализацией; сложены тонкозернистыми карбонат-гематитовыми блоками, сцементированными самородной медью (фиг. 3а). Самородная медь местами рассекает кальцит-гематитовый агрегат в виде микропрожилков. Тонкозернистая масса представлена смесью кристаллов гематита, заключенных в карбонате (кальцит, Fe–Cu карбонат), и ксеноморфных мелких выделений самородной меди, халькозина, куприта (фиг. 3б). Куприт образуется по меди, начиная с краевых частей ее выделений и развиваясь внутрь (фиг. 3в). В виде мелких включений в самородной меди присутствуют Hg-серебро, пентландит (Со до 2 мас. %; Cu до 8 мас. %), куприт (фиг. 3г), а также борнитовый твердый раствор. Развита вторичные Cu–Fe и Cu–Ni карбонаты и гидрокарбонаты меди, в том числе малахит.

Желваки куприта с самородной медью (IV тип)

Центральная часть желваков этого типа выполнена самородной медью с активно развивающимися по ней купритом и вторичными оксидными (гематит, тенорит), карбонатными (малахит, азурит) и силикатными (хризоколл) преимущественно медными минералами, формирующими оболочку желваков (фиг. 4а). В отдельных желваках куприт резко преобладает, а реликтовые выделения самородной меди в нем развиты незначительно.

В виде включений в куприте присутствуют халькозин, а также отдельные кристаллы или цепочки зерен угловатых форм медьсодержащего серебра (фиг. 4б). Купритовая масса содержит

Таблица 1. Типы “желваков” Полдневского месторождения демантоида

Типы желваков (№ образцов)	Основные минералы	Акцессорные минералы	Ассоциации и парагенезисы минералов в желваке
I. Микрожеоды магнетита (1808-1)	Магнетит, карбонаты (кальцит и др.), самородная медь	Халькозин	Магнетит → халькозин + самородная медь → кальцит + Fe–Mg–карбонат
II. Микрожеоды брусита (1808-1)	Брусит, кальцит, самородная медь, куприт	Халькозин, Cu-хизлевудит	Брусит → кальцит + самородная медь + халькозин + медистый хизлевудит (Cu,Ni) ₃ S ₂ → куприт
III. Желваки гематита с самородной медью и купритом (1811)	Кальцит, гематит, самородная медь	Халькозин, Cu–Co-пентландит, Cu–Fe–S борнитовый твердый раствор, Hg-серебро	Гематит + кальцит + халькозин → → самородная медь + Cu–Co-пентландит + борнитовый твердый раствор (Cu–Fe–S) + Hg-серебро → куприт → → малахит (карбонаты меди)
IV. Желваки куприта с самородной медью (P-305, 309)	Куприт, самородная медь	Халькозин, медистое серебро	Самородная медь → куприт + (?) халькозин + медистое серебро → гематит + + тенорит → малахит, азурит, хризоколла
V. Желваки хизлевудита с Co-пентландитом и самородной медью (P-306)	Хизлевудит, Co-пентландит, самородная медь	Ртутистое серебро, никелистая и золотистая медь	Хизлевудит I + Co-пентландит I + + самородная медь → медистый хизлевудит II (Ni,Cu) ₃ S ₂ + пентландит II + куприт + ртутистое серебро + + никелистая медь + золотистая медь → малахит (карбонаты меди)
VI. Желваки хизлевудита и Co-пентландита с симплектитам (P-320)	Хизлевудит, Co-пентландит, аваруит	Ртутистое серебро, никелистая медь, обогащенный медью хизлевудит	Хизлевудит + никелистая медь (симплектитовые вроски) + ртутистое серебро (симплектиты в хизлевудите) → Co-пентландит + аваруит (симплектитовые вроски и каймы) + медистый аваруит (по никелистой меди) + серебро → кальцит и Cu–Ni карбонаты

Примечание. Номера образцов соответствуют номерам проб в таблицах химического состава минералов.

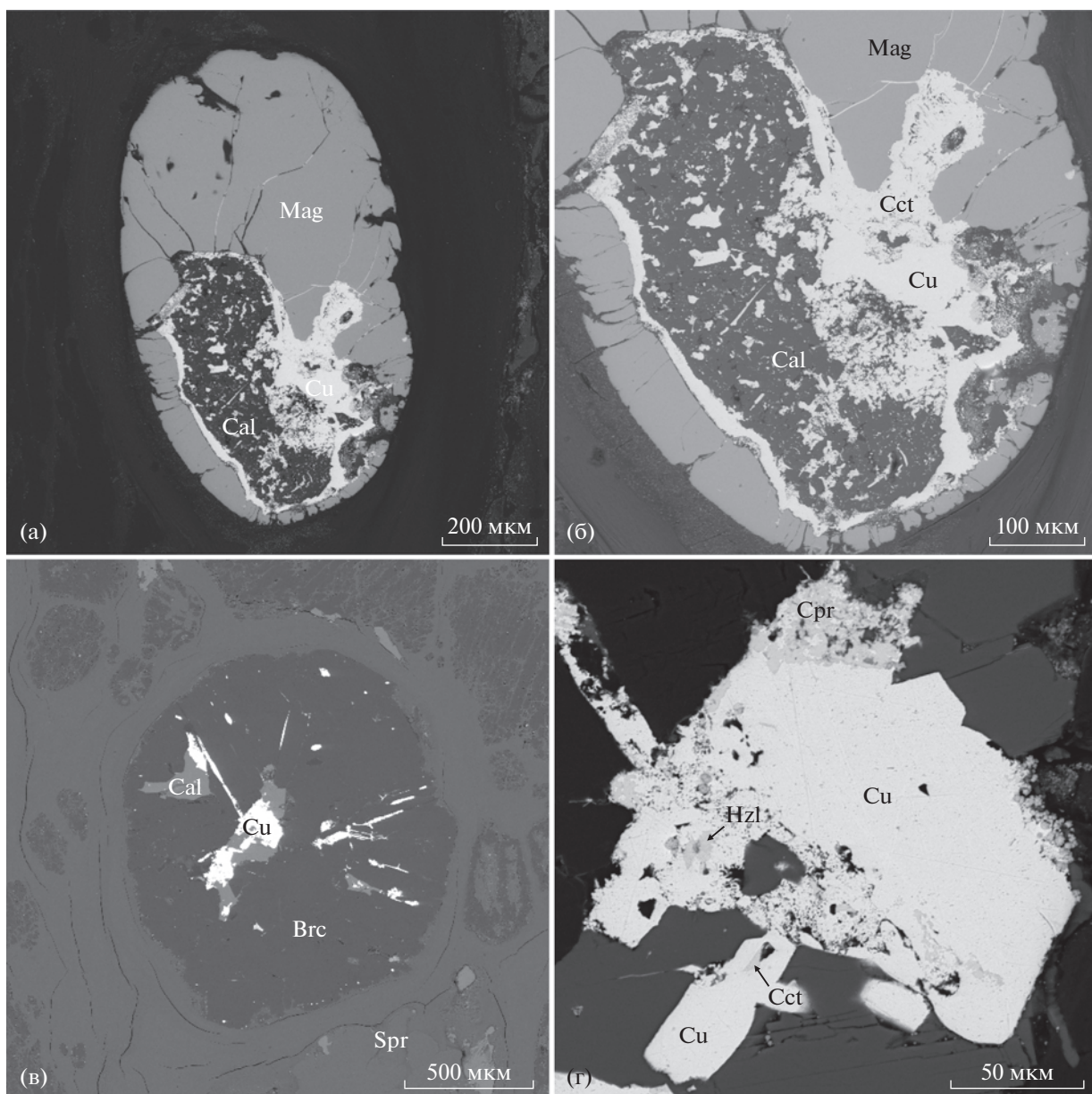
микроразломы или разбиты трещинами, стенки которых инкрустированы кристаллами куприта (фиг. 4в), а сами полости выполнены вторичными карбонатами меди (малахитом) и Fe–Cu–Mg силикатами, замещающими куприт (фиг. 4г).

Желваки хизлевудита с Co-пентландитом и самородной медью (V тип)

Преобладающие рудные минералы желваков V типа представлены хизлевудитом и Co-пентландитом раннего и позднего парагенезисов. Крупные зерна этих сульфидов раннего парагенезиса монолитны. Характерная черта раннего хизлевудита I – наличие в некоторых его участках тонких пластинок, отвечающих медистому хизлевудиту (Ni,Cu)₃S₂ (фиг. 5а; фиг. 6б). Такие участки сходны с решетчатой структурой распада твердого раствора, а фазы с широким изоморфизмом Cu и Ni предложено называть “полуторными” (Маке-

ев и др., 1992). Ранние хизлевудит I и Co-пентландит I местами насыщены субграфическими симплектитовыми образованиями, представленными полостями, образованными при выщелачивании неизвестного минерала и затем заполненными вторичными Cu–Ni карбонатами (фиг. 5б). Составы Co-пентландита I в хизлевудите с симплектитам и без симплектитов не различаются.

К позднему парагенезису хизлевудита II и пентландита II относятся тонкозернистые агрегаты этих минералов, приуроченные к краевым частям желвака, а также к гнездово-прожилковым выделениям Mg–Ni–Cu карбонатов в хизлевудите I раннего парагенезиса (фиг. 5в). Хизлевудит в этих агрегатах представлен густой вкрапленностью в пентландите (фиг. 5г). По химическому составу хизлевудит II – медистый, отвечающий со-

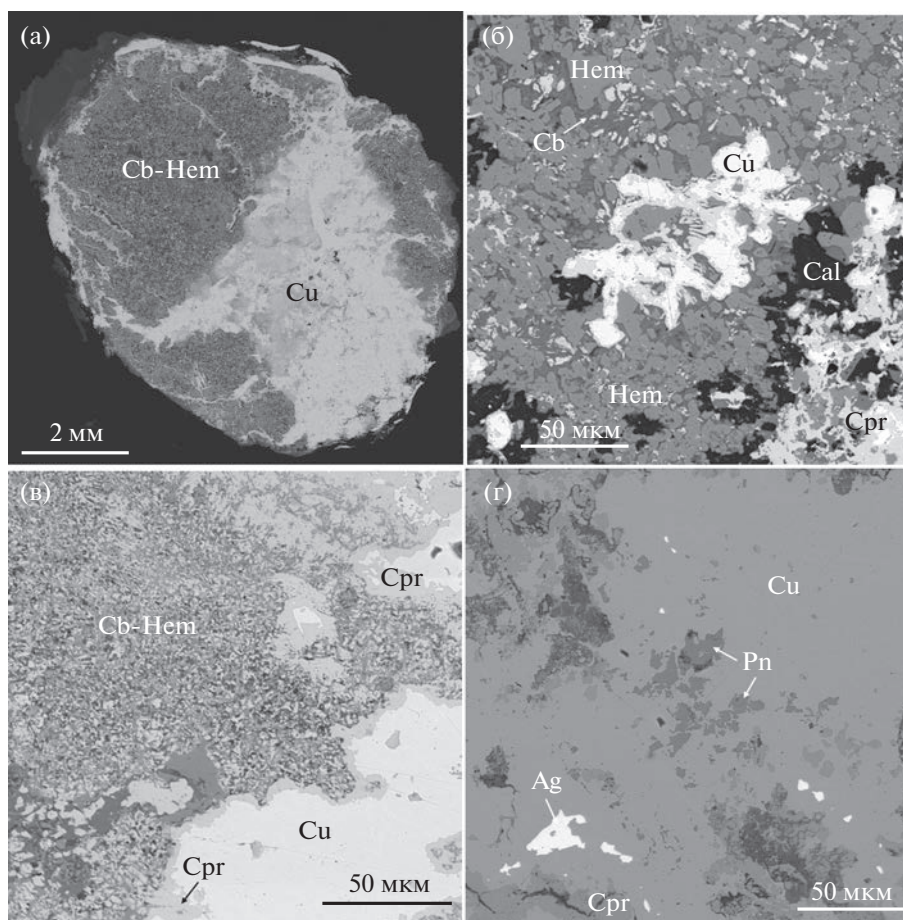


Фиг. 2. Строение и минералы микрожеод I (а, б) и II (в, г) типов; а, б — округлое выделение магнетита (Mag) с полостью, выполненной кальцитом (Cal) и самородной медью (Cu); б — деталь “а”, в краевой части полости локализуются мелкие зерна халькозина (Cct); в — микрожеода брусита (Brc) с самородной медью (Cu) и кальцитом (Cal) из серпентин (Spr)-бруситового прожилка в антигоритовом серпентините; г — деталь “в”, выделение меди содержит вроски халькозина (Cct), Cu-хизлевудита (Hcz), а в краевых частях — куприта (Cpr). (Здесь и далее изображение микрофото приведено в BSE, если не оговорено другое).

ставам пластинчатых “полуторных фаз” в его раннем парагенезисе.

Крупные зерна самородной меди в желваках V типа отнесены к раннему парагенезису. Они приурочены к краевым частям желваков и локализуются, как правило, в нерудных минералах. Для таких зерен меди характерно замещение их купритом, а также беспримесный химический состав.

Акцессорные минералы в желваках V типа — ртутистое серебро, никелистая и золотистая медь обычно ассоциируют с купритом и относятся к более позднему парагенезису минералов по отношению к сульфидам. Минералы этого парагенезиса заполняют трещиноватые участки и межзерновое пространство сульфидных агрегатов (фиг. 6а). На эти же участки накладываются наиболее поздние гипергенные минералы, прежде всего Cu—Ni карбонаты.



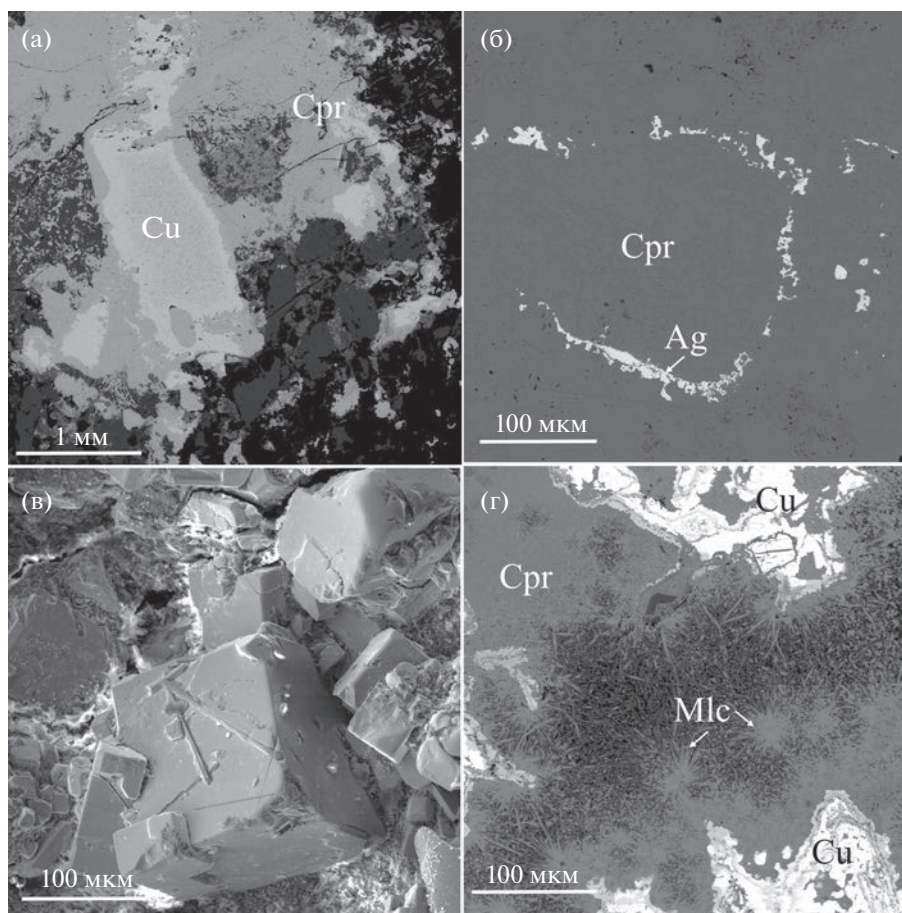
Фиг. 3. Строение желваков III типа и слагающие их минералы: а — блоки тонкозернистого агрегата карбонат-гематитового состава (Cb-Hem), сцементированные самородной медью (Cu); б — агрегат кальцита (Cal), Fe-Cu карбоната (Cb) и гематита (Hem), насыщенного мелкими включениями самородной меди (Cu) и куприта (Cpr); в — развитие куприта (Cpr) по самородной меди (Cu), заключенной в карбонат-гематитовом агрегате (Cb-Hem); г — угловатые включения Cu-Co-пентландита (Pn), куприта (Cpr) и ртутистого серебра (Ag) в крупном выделении самородной меди (Cu).

Зерна ртутистого серебра имеют неправильные интерстициальные формы и размеры до 200 мкм. Они могут быть заключены как в хизлевудите, так и Со-пентландите (см. фиг. 5б), однако часто цепочки зерен серебра приурочены к контактам этих минералов, иногда в секущих их прожилковидных зонах совместно с Cu-Ni карбонатами (фиг. 6а). В некоторых зернах серебра обнаруживается неомогенность, обусловленная большими вариациями содержания ртути. Фазы с умеренными содержаниями ртути слагают центральную часть зерен. В расслоенной кайме присутствуют фазы с наиболее высоким содержанием ртути (26.7 мас. % Hg) и краевой фазы, не содержащей ртути (фиг. 6б).

Медь позднего парагенезиса, в отличие от беспримесной меди раннего парагенезиса, является никелистой (4–8 мас. % Ni). Ее выделения заключены в куприте (фиг. 6в) и иногда вместе с купритом и Cu-Ni карбонатами выполняют центральную часть зональных прожилков, секущих хизлевудит (см. фиг. 6а). В прожилке анало-

гичного состава встречаются единичные зерна меди с высоким содержанием не только никеля (2.68–4.95 мас. % Ni, 4 анализа), но и золота (15–17.8 мас. % Au, 4 анализа).

Никелисто-золотистая медь слагает центральную часть весьма специфических зональных зерен (фиг. 6г). Краевая их часть сложена чередующимися концентрическими зонами золотосодержащего куприта и Au-Ni-Cu кислородсодержащих фаз, предположительно карбонатных. Контакты карбонатных (?) фаз как с никелисто-золотистой медью, так и с золотосодержащим купритом, сильно извилистые (коррозионные), что может трактоваться как замещение карбонатами куприта, который в свою очередь замещает никелисто-золотистую медь. Химический состав золотосодержащих минеральных фаз приведен в табл. 2. В куприте, замещающем золотистую медь, наблюдается значительный разброс содержаний примеси золота (от 0.15 до 12.45 мас. %), который еще более существенен в Cu-Ni карбонатах (6.29–23.25 мас. %).



Фиг. 4. Строение желваков IV типа и слагающие их минералы: а — выделения самородной меди (Cu), замещающей купритом (Cpr) в обрамлении агрегата зерен кальцита и вторичных малахита, тенорита, гематита и других минералов; б — цепочки зерен медистого серебра (Ag) в куприте (Cpr); в — кубические кристаллы куприта в прожилке вторичных медных минералов (изображение дано в режиме SE); г — замещение куприта (Cpr) агрегатом игольчатого малахита (Mlc) и Fe—Cu—Mg силикатов, в куприте присутствуют реликты самородной меди (Cu) меди.

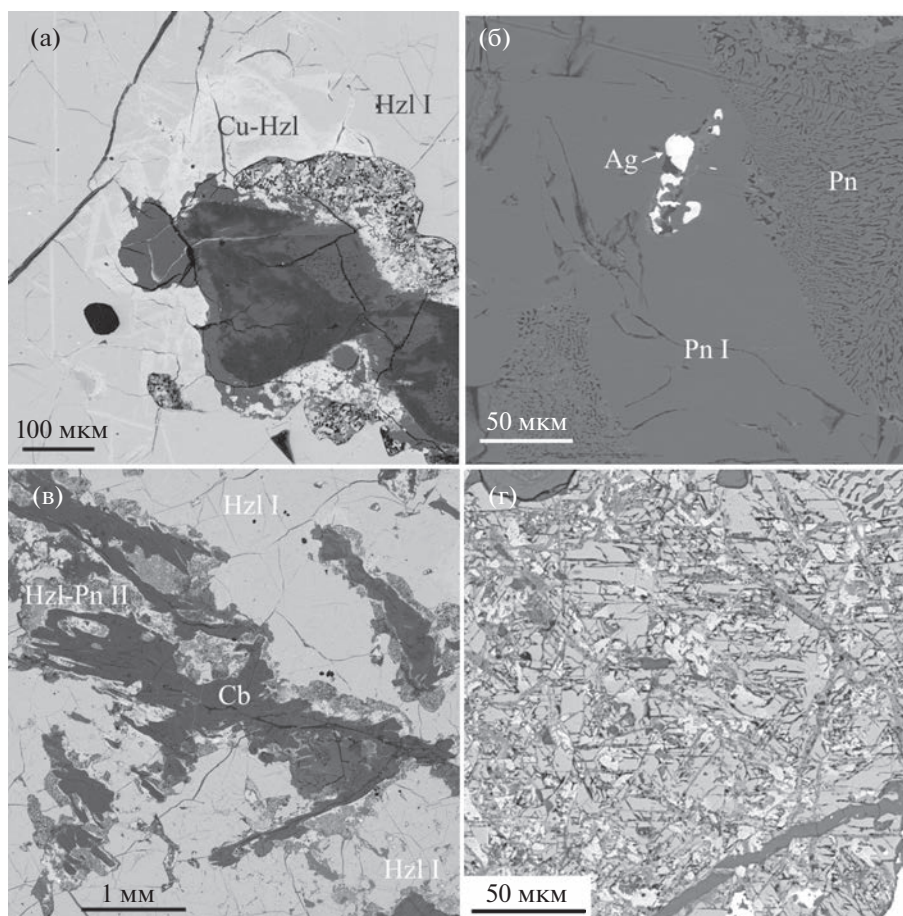
Учитывая данный факт, а также то, что вхождение золота в куприт или карбонат ранее не фиксировалось, мы полагаем, что золото в оксидной и карбонатной фазах присутствует в виде собственных мельчайших частиц, размером значительно меньше электронного микронзонда.

*Желваки хизлевудита и Со-пентландита
с симплектитам (VI тип)*

Желвак этого типа встречен в единственном числе. Он имеет форму выпуклого кабошона размером 1 см: одна сторона представлена полусферой, другая неровная (см. фиг. 1е). В поперечном и продольном срезах установлено, что желвак сложен блоками субграфического (симплектитового) агрегата хизлевудита и никелистой меди. В краевых частях блоков в направлении к их контактам наблюдается укрупнение зерен этого агрегата, а сам контакт трассируется полостями, выполненными вторичными гипергенными минералами

(фиг. 7а). В хизлевудитовой матричной фазе местами присутствуют тонкие пластинчатые выделения медистого хизлевудита (“полупортной фазы”), аналогичные вышеописанным в желваках IV типа, а также небольшие участки, сложенные симплектитовыми срастаниями хизлевудита и ртутистого серебра (фиг. 7б).

К приконтактовым частям блоков приурочены агрегаты зерен Со-пентландита с тонкими симплектитовыми вросками аваруита и сопряженные с ним пустоты, выполненные кальцитом и вторичными Cu—Ni карбонатами (см. фиг. 7а). Со-пентландит-аваруитовый агрегат развивается по хизлевудиту с симплектитовыми вросками никелистой меди. Симплектиты никелистой меди при этом замещаются медистым аваруитом (фиг. 7в). Среди пентландит-аваруитовых симплектитов обнаружено овальное полиминеральное включение, сложенное ртутистым серебром с заключенными в нем кристалликами никелистой меди, медистым аваруитом и карбонатом (фиг. 7г).



Фиг. 5. Строение и минералы желваков IV типа: а — пластинки медистого хизлевудита (полупортная фаза) (Cu-Hzl) в раннем хизлевудите (Hzl I); б — участки раннего пентландита (PnI) монокристаллического и субграфического строения (Pn), в монокристаллическом пентландите заключены зерна ртутистого серебра (Ag); в — тонкозернистый агрегат поздних хизлевудита и пентландита (Hzl-Pn II), приуроченного к прожилковым выделениям Mg-Ni-Cu карбонатов (Cb) в раннем хизлевудите I (Hzl I); г — тонкозернистый агрегат поздних хизлевудита (серый) и пентландита (белый).

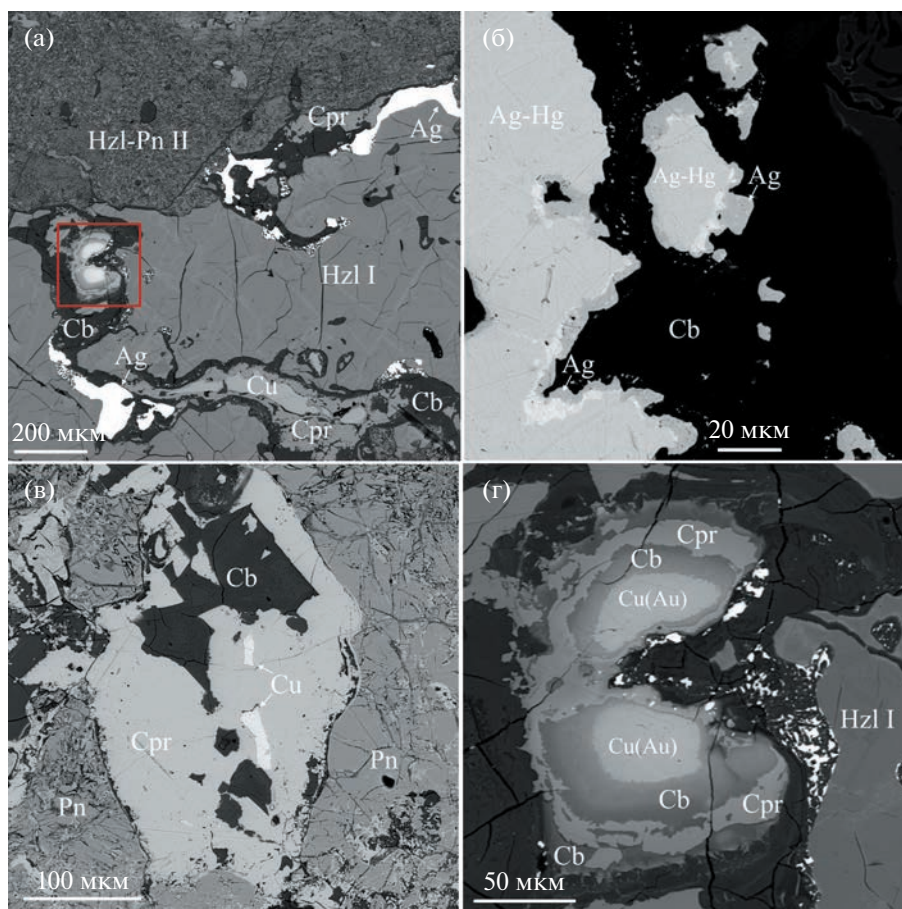
В краевой части желвака присутствует также блок хизлевудита монокристаллического строения. В этом блоке локализуются угловатые включения низкортутистого серебра (5–6 мас. % Hg), участками в составе симплектитовых сростаний с хизлевудитом (фиг. 7д). В монокристаллическом хизлевудите присутствуют также редкие округлые выделения, сложенные Co-пентландитом с эмульсионной субграфической вкрапленностью аваруита (симплектиты) (фиг. 7е). Эти выделения обрастают каймой аваруита или пентландит-аваруитовыми шестоватыми агрегатами. Химический состав хизлевудита с симплектиты никелистой меди и монокристаллического близок к стехиометрическому с суммарными содержаниями примесей Fe, Co и Cu не превышающими 1 мас. %.

Особенности химического состава рудных минералов, составляющих желваки

Хизлевудит. Встречен и изучен в желваках II, V и VI типов. По химическому составу в желваках

выделены две разновидности хизлевудита — собственно никелевый и медистый. Собственно никелевый хизлевудит составляет участки различного строения — монокристаллического, с симплектиты никелистой меди, с симплектиты ртутистого серебра, в виде мелких линзочек в Co-пентландите. В целом для хизлевудита в участках различного строения характерны относительно низкие содержания примесных элементов (Fe, Co, Cu), не превышающие суммарно 1 мас. % (табл. 3, ан. 1-22). В то же время хизлевудит в Co-пентландите относительно других составов обогащен железом (2.2–2.5 мас. % Fe), а хизлевудит с симплектиты никелистой меди несколько обогащен медью (0.4–0.8 мас. % Cu). Вариации отношения металл–сера (Me : S, ат. %) в хизлевудите, по результатам приведенных в табл. 3 анализов, находятся в диапазоне 1.46–1.54, лишь немного отклоняясь от стехиометрического значения 1.5.

Медистый хизлевудит в желваках II, V и VI типов, отнесенный нами к полупортным фазам



Фиг. 6. Ртутистое серебро, никелистая и никелисто-золотистая медь в желваке V типа: а — зона контакта раннего хизлевудита (Hzi I) с пластинками полуторной фазы (Cu—Pn) и позднего тонкозернистого хизлевудит-пентландитового агрегата (Hzi-Pn II). В зоне контакта, а также в секущем хизлевудит I карбонатом (Cb) прожилке локализуются зерна самородного серебра (Ag), никелистой и золотистой меди (Cu), куприта (Cpr); б — зональные выделения ртутистого серебра (Ag), заключенные в Ni—Cu карбонате (Cb), повышение интенсивности окраски соответствует увеличению содержания ртути в Ag—Hg сплаве; в — вроски никелистой меди (Cu) и Ni—Cu карбонатов (Cb) в куприте (Cpr), заключенном в массе Co-пентландита (Pn); г — деталь “а”, зональные зерна никелисто-золотистой меди Cu(Au), замещающей “золотосодержащими” купритом (Cpr) и карбонатом (Cb). Зерна меди заключены в Ni—Cu карбонате (черное) с рассеянными в нем частицами ртутистого серебра (белое).

$(\text{Ni,Cu})_3\text{S}_2$, слагает тонкие пластинки в обычном матричном хизлевудите ранних парагенезисов или образует вкрапленность в Co-пентландите позднего парагенезиса в желваке VI типа. Включение аналогичного состава встречено также в самородной меди микрожелвака II типа в брусите. В медистом хизлевудите фиксируется широкий изоморфизм никеля (31.9—59.5 мас. % Ni) и меди (14.1—39.5 мас. % Cu) (табл. 3, ан. 23—34). Для включений медистого хизлевудита в Co-пентландите характерны более высокие содержания примесей Fe и Co (2.5—3.8 мас. % Fe, 0.3—0.7 мас. % Co), чем в пластинках в обычном хизлевудите (до 0.9 мас. % Fe, до 0.2 мас. % Co). Вариации значений (Me : S, ат. %) в медистом хизлевудите шире (1.37—1.69), чем в обычном.

Пентландит $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$. Присутствует в желваках III, V и VI типов. Во всех типах желваков этот

минерал характеризуется повышенными содержаниями примесей Co (до 20.5 мас. %), являясь промежуточным членом изоморфного ряда его с кобальтпентландитом Co_9S_8 (табл. 4). Менее значима в пентландите примесь Cu (обычно менее 1 мас. %, до 8 мас. %), при этом корреляция меди с другими элементами в составе пентландита отчетливо не проявлена.

Низкие содержания кобальта (1.4—2.1 мас. % Co), уступающего в количественном отношении примеси меди (2.9—8 мас. % Cu), характерны для пентландита в парагенезисе с самородными медью и Hg-серебром в желваках III типа (табл. 4, ан. 1—3). Другая особенность этого пентландита — преобладание примеси железа над никелем ($\text{Ni/Fe} = 0.56\text{—}0.59$), что отличает его от этого минерала в желваках других типов ($\text{Ni/Fe} = 1.00\text{—}1.38$).

Таблица 2. Химический состав золотосодержащих минеральных фаз из позднего парагенезиса желвака V типа, мас. %

№ обр./№ ан.	O	Ni	Cu	Ag	Au	Hg	Total
(Cu.Au.Ni) твердый раствор							
P-306/109	H.o.	2.84	78.91	0.00	17.52	0.95	100.22
P-306/110	H.o.	4.95	81.15	0.25	14.99	0.00	101.34
P-306/111	H.o.	2.68	80.49	0.04	17.78	0.43	101.42
P-306/112	H.o.	3.46	79.87	0.31	15.22	0.81	99.67
Куприт							
P-306/117	8.87	1.15	77.23	H.o.	11.12	H.o.	98.37
P-306/118	9.93	1.87	83.55	0.33	4.98	H.o.	100.66
P-306/119	9.33	1.44	76.82	1.15	7.70	H.o.	96.44
P-306/120	10.32	1.29	85.97	0.19	0.76	H.o.	98.53
P-306/121	9.60	2.07	82.93	0.65	4.40	H.o.	99.65
P-306/148	7.73	2.89	84.03	H.o.	4.54	H.o.	99.19
P-306/149	6.81	1.33	80.59	H.o.	9.75	H.o.	98.48
P-306/154	7.23	1.52	74.75	1.41	12.45	H.o.	97.36
P-306/158	9.39	1.24	88.51	H.o.	0.15	H.o.	99.29
Cu–Ni-карбонат							
P-306/113	16.20	8.98	44.12	2.23	22.05	H.o.	93.58
P-306/114	20.45	14.14	34.63	2.05	18.05	H.o.	89.32
P-306/115	20.63	12.76	34.83	1.74	15.96	H.o.	85.92
P-306/116	21.80	1.78	55.54	1.81	13.79	H.o.	94.72
P-306/122	24.21	18.00	30.82	5.66	9.99	5.15	93.83
P-306/123	19.60	14.29	28.00	6.60	23.25	4.41	96.15
P-306/124	24.96	18.44	29.45	5.34	10.86	3.39	92.44
P-306/125	27.83	20.47	28.12	3.56	6.75	4.02	90.75
P-306/150	13.99	9.40	41.83	2.80	22.87	H.o.	90.89
P-306/151	15.84	15.19	32.17	1.92	18.47	H.o.	83.59
P-306/152	17.46	1.75	51.37	2.16	14.46	H.o.	87.20
P-306/156	23.17	21.47	30.58	3.10	6.29	1.56	86.17
P-306/157	19.16	18.65	29.11	5.73	11.24	3.20	87.09

Примечание. H.o. — элемент не определялся.

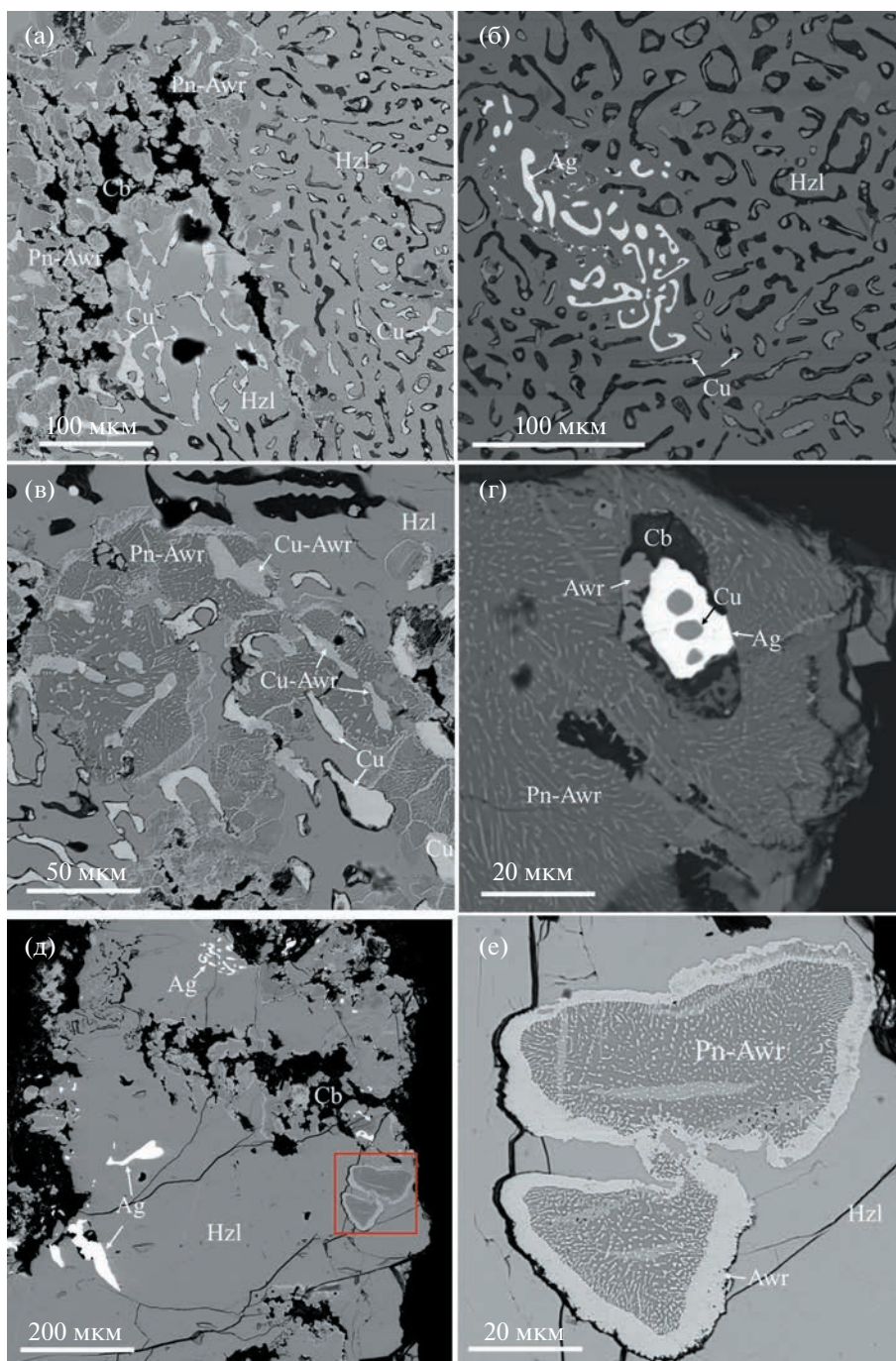
Значительно более богат кобальтом пентландит в желваках V типа (табл. 4, ан. 4–23). Содержание кобальта в раннем пентландите (Pn I) в парагенезисе с медистым хизлевудитом и самородной медью составляет 4–15 мас. % Co, а в позднем пентландите (Pn II) в парагенезисе с медистым хизлевудитом 4.4–5.1 мас. % Co.

Наиболее обогащен кобальтом пентландит в парагенезисе с аваруитом в VI типе желваков (12.3–19.4 мас. % Co), который, напротив, содержит не более 0.8 мас. % Cu (табл. 4, ан. 24–31).

Самородная медь. Присутствует во всех типах желваков. В желваках I–IV типов она чиста по составу и лишь в отдельных анализах в ней фиксируются примеси Fe, Ni, Co в количествах, не превышающих 0.5 мас. %. Наибольшее число разновидностей

самородной меди встречено в желваках V типа. Здесь в составе раннего парагенезиса хизлевудита и пентландита присутствует беспримесная медь, а более позднем парагенезисе медистого хизлевудита, пентландита и куприта присутствует никелистая медь (4–8 мас. % Ni) (табл. 5), а также никелисто-золотистая (2.7–5 мас. % Ni, 15–17.8 мас. % Au) (см. табл. 2). В желваке VI типа симплектиты никелистой меди в парагенезисе с хизлевудитом еще более богаты никелем (5.6–21.2 мас. % Ni) и содержат до 2 мас. % Fe.

Аваруит. Химический состав аваруита, присутствующего в желваках VI типа, близок к составу интерметаллического соединения Ni₃Fe (Ni/Fe = 3) (табл. 6). Наблюдающиеся отклонения от стехиометрического соотношения Fe и Ni, в том числе связанные с присутствием в составе этого минерала



Фиг. 7. Строение и минералы желваков VI типа: а – зона укрупненной симплектитовой графики хизлевудит (Hxl)-никелистая медь (Cu) и примыкающие к ней линейные зонки тонкозернистых Со-пентландит-аваруитовых (Pn-Awr) симплектитов, сопряженные с пустотами, выполненными кальцитом и Cu–Ni карбонатами (Cb); б – зона тонкой симплектитовой графики двух составов: хизлевудит (Hxl)-никелистая медь (Cu – серое) и хизлевудит-ртутистое серебро (Ag – светлое); в – зерна Со-пентландита с тончайшими субграфическими вrostками аваруита (Pn-Awr) в хизлевудите (Hxl). Хизлевудит содержит симплектитовые вrostки никелистой меди (Cu), местами замещенные медистым аваруитом (Cu-Awr); г – полиминеральный сросток серебра (Ag) с включениями в нем кристаллов никелистой меди (Cu), медистого аваруита (Awr) и карбоната (Cb), заключенные в Со-пентландит-аваруитовой симплектитовой массе (Pn-Awr); д – хизлевудит (Hxl) с вrostками самородного серебра (Ag) и двумя округлыми выделениями тонкого агрегата Со-пентландита и аваруита (см. “е”); е – деталь “д”, блоки Со-пентландита с вкрапленностью аваруита (Pn-Awr) в хизлевудите (Hxl). Блоки имеют кайму, сложенную аваруитом (Awr) или тонкопластинчатым пентландит-аваруитовым агрегатом шестоватого строения.

Таблица 3. Химический состав хизлевудита из желваков различных типов, мас. %

№ п.п.	№ обр./ № ан.	Тип желвака	Ni	Fe	Co	Cu	S	Сумма	Me : S, ат. %
Хизлевудит монолитного строения									
1	P-320/2	VI	72.31	0.53	0.00	0.00	26.63	99.47	1.49
2	P-320/54	VI	72.92	0.29	0.00	0.00	26.04	99.25	1.54
3	P-320/43	VI	73.21	0.00	0.00	0.42	26.54	100.17	1.50
4	P-320/44	VI	73.35	0.00	0.14	0.06	26.70	100.25	1.51
5	P-320/45	VI	71.76	0.11	0.30	0.10	26.07	98.34	1.50
Линзочки хизлевудита в пентландите									
6	P-320/sp. 6	VI	70.10	2.40	0.67	0.00	25.91	99.08	1.54
7	P-320/sp. 7	VI	70.04	2.54	0.63	0.00	25.95	99.16	1.54
8	P-320/sp. 5	VI	68.80	2.19	0.86	0.05	25.97	97.87	1.51
Хизлевудит с симплектитам никелистой меди									
9	P-320/19	VI	72.37	0.14	0.00	0.44	26.85	99.8	1.48
10	P-320/61	VI	72.34	0.07	0.03	0.44	26.37	99.25	1.51
11	P-320/27	VI	71.10	0.52	0.27	0.77	25.96	98.62	1.53
Хизлевудит с симплектитам серебра									
12	P-320/59	VI	72.09	0.00	0.17	0.00	25.77	98.03	1.53
13	P-320/sp. 1	VI	71.81	0.28	0.17	0.00	26.58	98.84	1.48
14	P-320/1	VI	72.37	0.13	0.16	0.00	26.51	99.17	1.50
Хизлевудит с решеткой полуторной фазы									
15	P-306/3	V	72.23	0.08	0.46	0.73	26.56	100.06	1.51
16	P-306/5	V	71.79	0.10	0.25	0.09	26.36	98.59	1.50
17	P-306/22	V	73.24	0.18	0.00	0.45	26.39	100.26	1.53
18	P-306/25	V	70.82	0.40	0.00	0.81	26.48	98.51	1.48
19	P-306/75	V	72.84	0.51	0.05	0.13	26.49	100.02	1.52
20	P-306/79	V	72.00	0.51	0.00	0.32	27.22	100.05	1.46
21	P-306/104	V	72.72	0.19	0.00	0.58	26.79	100.28	1.50
22	P-306/105	V	71.53	0.06	0.04	0.06	26.03	97.72	1.50
Пластинки медистого хизлевудита в матричном									
23	P-320/60	VI	50.36	0.33	0.15	24.74	23.80	99.38	1.69
24	P-306/4	V	38.13	0.16	0.00	36.62	24.88	99.79	1.58
25	P-306/66	V	44.49	0.27	0.13	29.00	26.29	100.18	1.49
26	P-306/69	V	36.14	0.37	0.00	39.15	24.93	100.59	1.59
27	P-306/77	V	52.92	0.94	0.00	20.65	26.60	101.11	1.50
28	P-306/80	V	49.15	0.12	0.04	26.54	24.17	100.02	1.67
29	P-306/93	V	59.52	0.15	0.17	14.06	26.15	100.05	1.52
Включения медистого хизлевудита в Со-пентландите									
30	P-306/128	V	36.88	2.51	0.48	34.28	25.91	100.06	1.51
31	P-306/129	V	31.94	2.62	0.30	39.45	25.55	99.86	1.53
32	P-306/130	V	47.98	3.27	0.67	19.85	28.02	99.79	1.37
33	P-306/29	V	38.02	3.79	0.71	27.82	27.01	97.35	1.38
Включение медистого хизлевудита в самородной меди									
34	1808-1/51	II	40.30	0.19	0.08	33.73	25.49	99.79	1.54

Таблица 4. Химический состав пентландита в желваках различных типов, мас. %

№ п.п.	№ обр./ан.	Тип желвака	Ni	Fe	Co	Cu	S	Сумма	Me : S, ат. %	Ni/Fe, ат. %
1	1811/sp.13	III	23.89	38.59	2.09	2.91	31.57	99.05	1.20	0.59
2	1811/sp.14	III	23.26	39.27	2.07	3.21	32.00	99.81	1.19	0.56
3	1811/sp.50	III	25.53	32.26	1.38	7.99	31.39	98.55	1.19	0.75
4	P-306/1	V	28.73	22.94	14.72	0.47	32.86	99.72	1.13	1.19
5	P-306/2	V	30.16	24.34	12.12	0.91	32.06	99.59	1.17	1.18
6	P-306/18	V	29.64	26.60	9.76	0.82	32.88	99.70	1.13	1.06
7	P-306/20	V	30.35	28.33	6.68	0.74	32.75	98.85	1.12	1.02
8	P-306/24	V	26.10	20.11	20.52	0.60	32.51	99.84	1.15	1.23
9	P-306/30	V	30.91	26.87	7.62	1.41	32.24	99.05	1.15	1.09
10	P-306/31	V	29.66	27.13	9.24	0.44	32.58	99.05	1.14	1.04
11	P-306/38	V	28.60	25.16	11.57	0.61	32.05	97.99	1.14	1.08
12	P-306/39	V	28.31	24.63	12.73	0.98	32.37	99.02	1.14	1.09
13	P-306/46	V	29.74	22.54	13.41	1.32	32.63	99.64	1.14	1.25
14	P-306/50	V	28.43	27.13	10.35	1.57	32.25	99.73	1.16	1.00
15	P-306/63	V	35.73	26.60	4.00	1.48	31.65	99.46	1.19	1.28
16	P-306/65	V	30.95	27.34	8.11	0.67	33.13	100.20	1.13	1.08
17	P-306/71	V	32.90	26.62	6.22	1.48	32.54	99.76	1.15	1.18
18	P-306/72	V	30.88	27.54	6.79	2.72	32.39	100.32	1.17	1.07
19	P-306/73	V	33.79	27.07	5.98	0.82	32.41	100.07	1.16	1.19
20	P-306/74	V	33.33	27.87	5.26	1.17	33.11	100.74	1.14	1.14
21	P-306/86	V	33.11	26.51	0.83	6.12	33.03	99.60	1.12	1.19
22	P-306/126	V	32.30	28.48	4.40	1.24	31.78	98.20	1.16	1.08
23	P-306/127	V	32.66	28.07	5.09	3.69	31.06	100.57	1.24	1.11
24	P-320/6	VI	27.81	23.11	18.13	0.00	30.73	30.73	1.25	1.14
25	P-320/29	VI	29.86	26.41	12.30	0.00	31.58	31.58	1.21	1.08
26	P-320/33	VI	28.82	21.88	16.13	0.84	31.63	32.47	1.19	1.25
27	P-320/40	VI	29.09	21.90	16.23	0.02	31.47	31.49	1.19	1.26
28	P-320/48	VI	25.83	21.98	18.61	0.02	31.25	31.27	1.18	1.12
29	P-320/50	VI	27.33	21.72	17.61	0.68	30.73	31.41	1.21	1.20
30	P-320/57	VI	28.42	24.42	14.26	0.24	32.31	32.55	1.16	1.11
31	P-320/62	VI	25.33	22.40	19.41	0.25	31.71	31.96	1.18	1.08

Примечание. Анализы 1–3 – в парагенезисе с самородной медью; ан. 4–21 – Pn I в парагенезисе с медистым хизлевудитом и самородной медью; ан. 22, 23 – Pn II в парагенезисе с медистым хизлевудитом; ан. 24–31 – в парагенезисе с аваруитом.

примесей Cu и Co, объясняются наличием достаточно широкой области гомогенности твердых растворов на основе соединения Ni_3Fe , достигающей 20 ат. % при 300°C (Диаграммы состояния..., 1986).

Выделены две разновидности аваруита, различающиеся по содержанию меди. Низкие содержания меди (до 1.2 мас. % Cu) характерны для симплектитовых вrostков аваруита в пентландите, а также аваруита, обрастающего вокруг зерен пентландита. Вторая разновидность относится к медистому аваруиту (1.6–10.4 мас. % Cu), замещающему симплектитовые вrostки никелистой меди в хизлевудите (табл. 6).

Cu–Fe сульфиды. В виде самостоятельных включений или сростаний с пентландитом в самородной меди в желваке III типа встречены Fe–Cu–S фазы, отвечающие по составу борнитовому твердому раствору. По отношению к составу собственно борнита Cu_5FeS_4 (10 ат. % Fe) твердые растворы обогащены железом, содержание которого достигает 16.4 ат. % (табл. 7, ан. 10, 11). В них зафиксирована примесь Ag (до 0.3 мас. %).

Сульфиды меди, представленные фазами Cu–S, близкими по составу к халькозину Cu_2S ($Cu/S = 1.95–2.07$), присутствуют в различных парагенезисах в желваках I–IV типов. Его мел-

Таблица 5. Химический состав самородной меди в желваках V и VI типов

№ п.п.	№ обр./№ ан.	Cu	Fe	Co	Ni	Сумма
1	P-306/10	99.86	0.01	0.00	0.00	99.87
2	P-306/12	100.4	0.01	0.00	0.00	100.05
3	P-306/132	99.74	0.00	0.04	0.00	99.78
4	P-306/27	91.41	0.15	0.00	8.04	99.60
5	P-306/40	95.11	0.22	0.01	3.98	99.32
6	P-306/95	96.04	0.00	0.00	5.36	101.40
7	P-320/9	93.70	0.02	0.03	6.10	99.85
8	P-320/16	85.67	1.97	0.38	11.16	99.18
9	P-320/21	93.80	0.57	0.07	5.63	100.07
10	P-320/26	93.66	0.91	0.21	5.83	100.61
11	P-320/38	78.63	0.56	0.52	18.63	98.34
12	P-320/64	77.94	0.40	0.00	21.22	99.56
13	P-320/67	92.19	0.12	0.15	7.58	100.04

Примечание. Ан. 1–3 – в раннем парагенезисе с хизлевудитом и пентландитом в желваках V типа; ан. 4–6 – в позднем парагенезисе с медистым хизлевудитом, пентландитом и купритом в желваках V типа; ан. 7–13 – симплектиты никелистой меди в хизлевудите в желваках VI типа.

Таблица 6. Химический состав аваруита из желвака VI типа, мас. %

№ ан.	№ обр./№ ан.	Cu	Fe	Co	Ni	Сумма	Ni/Fe, ат. %
1	P-320/3	0.42	23.99	0.46	73.30	98.17	3.15
2	P-320/4	0.62	24.23	1.20	72.78	98.83	2.91
3	P-320/11	1.20	22.88	1.95	73.30	99.33	2.86
4	P-320/13	0.37	24.19	1.02	72.67	98.25	3.05
5	P-320/17	0.97	23.70	1.51	72.59	98.77	2.86
6	P-320/46	0.33	23.44	1.01	74.49	99.27	2.91
7	P-320/49	0.44	24.52	1.09	74.43	100.48	3.02
8	P-320/63	0.84	22.94	1.06	75.85	100.69	2.89
9	P-320/23	10.35	19.37	0.41	70.28	100.41	3.45
10	P-320/24	3.79	18.23	1.10	75.78	98.90	3.95
11	P-320/25	1.57	23.01	1.87	71.53	97.98	2.96
12	P-320/39	5.04	21.12	1.14	70.13	97.43	3.16
13	P-320/55	5.02	23.79	1.99	69.53	100.33	2.78

Примечание. Ан. 1–8 – каймы и симплектитовые вроски аваруита в пентландите; ан. 9–13 – выделения аваруита, замещающего симплектитовые вроски никелистой меди в хизлевудите.

кие включения, заключенные преимущественно в самородной меди и куприте, не различаются набором примесей (табл. 7, ан. 1–9). Для халькозина характерна примесь серебра, хотя в концентрациях не выше 0.4 мас. %.

Самородное серебро. Обычный минерал, присутствующий в желваках III–VI типов. Практически всегда содержит примесные элементы в высоких концентрациях. По наборам примесей выделяются несколько основных химических разновидностей самородного серебра – Ag–Cu, Ag–Hg, Ag–Hg–Cu

и Ag–Hg–Ni (табл. 8). Примесь золота в самородном серебре надежно не установлена.

Каждому типу желваков присуща своя химическая разновидность самородного серебра. Так, медистое серебро (Ag–Cu), содержащее 3–6.5 мас. % меди, присутствует преимущественно в IV типе желваков. Здесь его кристаллы и частицы угловатых форм заключены в куприте.

Ртутисто-медистое серебро (Ag–Hg–Cu) характерно для желваков III типа и присутствует в отдельных зернах в желваках III и V типов. Вариации содержаний примесных компонентов зна-

Таблица 7. Химический состав сульфидов меди в желваках различных типов, мас. %

№ ан.	№ обр., ан.	Тип желвака	Cu	Fe	Co	Ni	Ag	S	Total	Cu/S, ат. %	Парагенезис
1	1808-1/37	I	78.15	1.76	0.05	0.00	Н.о.	19.64	99.60	2.01	Cu + Cct
2	1808-1/40	I	80.60	0.44	0.13	0.00	Н.о.	20.46	101.63	1.99	Cu + Cct
3	1808-1/41	I	78.03	0.96	0.35	0.29	Н.о.	19.86	99.49	1.98	Cu + Cct
4	1808-1/50	II	78.51	0.00	0.15	0.00	Н.о.	19.85	98.51	2.00	Cu + Cct + Cu-Hzl
5	P-309/9	IV	79.92	0.33	0.00	0.15	0.22	19.34	99.96	2.07	Cpr
6	P-309/11	IV	79.71	0.07	0.00	0.14	0.11	19.87	99.90	2.02	Cpr
7	P-309/18	IV	79.63	0.05	0.00	0.17	0.15	20.61	100.61	1.95	Cpr
8	P-309/27	IV	79.92	0.00	0.03	0.05	0.34	20.26	100.60	1.99	Cpr
9	P-309/36	IV	79.06	0.00	0.03	0.00	0.00	20.38	99.47	1.95	Cpr
10	1811/sp. 52	III	59.66	13.82	0.00	0.00	0.28	25.60	99.36	1.18	Cu+Pn +Bn(ss)
11	1811/sp. 49	III	52.72	18.30	0.12	0.00	0.11	26.65	97.90	1.00	Cu+Pn +Bn(ss)

Примечание. Ан.1–9 – халькозин, ан. 10,11 – борнитовый твердый раствор. “-” – элемент не измерялся. Минералы: Cu – самородная медь, Cct – халькозин, Hzl – хизлевудит, Cpr – куприт, Pn – пентландит, Bn – борнит. Н.о. – элемент не определялся.

чительны (1.5–14.8 мас. % Hg, 2.6–8.6 мас. % Cu). Зерна этой разновидности серебра локализуются в самородной меди.

Для V типа желваков характерно ртутистое серебро (Ag–Hg), содержащее медь в количестве менее 1 мас. %. Зерна самородного серебра в этом типе желваков негомогенны по соотношениям компонентов и характеризуются наиболее высокими содержаниями ртути, варьирующими от 12.8 до 36 мас. %. Негомогенность выделений самородного серебра описана выше. Принадлежность их к позднему гнездово-прожилковому окисдно-сульфидному парагенезису, обусловила их локализацию на контактах с различными минералами – хизлевудитом, пентландитом, купритом и наиболее поздними карбонатами. Негомогенность некоторых зерен ртутистого серебра в желваках V типа (см. фиг. 6б), когда наиболее ртутистые фазы слагают центральные их части, а кайма может не содержать ртуть совсем, может быть обусловлена выносом ртути в гипергенных условиях, подобно образованию высокопробных кайм на зернах самородного золота (Мурзин, Малугин, 1987).

В желваках VI типа самородное серебро имеет две позиции – в симплектитовых сростаниях с хизлевудитом и в виде угловатых включений в хизлевудите, часто в сростаниях с аваруитом, Cu–Ni карбонатами. Основная особенность самородного серебра в желваках VI типа – принадлежность его к ртутисто-никелистой (Ag–Hg–Ni) разновидности. Содержания ртути в этой разновидности варьируют от 3.5 до 9 мас. %, а никеля от 0.7 до 2.5 мас. % (см. табл. 8).

Состав самородного серебра в различных типах желваков на диаграмме Ag–Hg–Cu (фиг. 8) показывает, что в видовом отношении лишь наиболее

богатые ртутью фазы в желваках V типа по составу соответствуют таким минералам, как евгенит Ag_9Hg_2 и луаньхэит Ag_3Hg . Остальные фазы принадлежат серебро-ртутным твердым растворам. Согласно диаграмме состояния в системе Ag–Hg, растворимость Hg в Ag в твердом состоянии при температуре 276°C и ниже достигает 37.3 ат. % (Диаграммы состояния..., 1986).

Куприт. По отношению к самородной меди и медно-никелевым сульфидам куприт является более поздним, обычно развиваясь по ним. В желваках IV типа куприт слагает основную их массу, замещаясь теноритом CuO. Куприт, присутствующий в желваках II–V типов, имеет состав, близкий к стехиометрическому Cu_2O , и лишь в некоторых анализах фиксируются примеси Fe и Ni в количествах, не превышающих первые десятые доли процента. Исключение составляет куприт, замещающий никелисто-золотистую медь в желваке V типа. Как было показано выше, в таком куприте, так же, как и в замещающих куприт карбонатах, фиксируются высокие содержания золота – до 23.25 мас. % (см. табл. 2). Мы полагаем, что золото не входит в кристаллическую решетку этих минералов и присутствует в виде собственных мельчайших частиц, образованных в процессах минеральных замещений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Роль серпентинизации в образовании демантоидной и сульфидно-самородной минерализации

Установленные настоящим исследованием рудные минералы обычно связываются с процессами серпентинизации ультраосновных пород (Рамдор, 1967). На Полдневском месторождении минерализация с демантоидом вмещается аподу-

Таблица 8. Химический состав самородного серебра в различных типах желваков и его химические разновидности

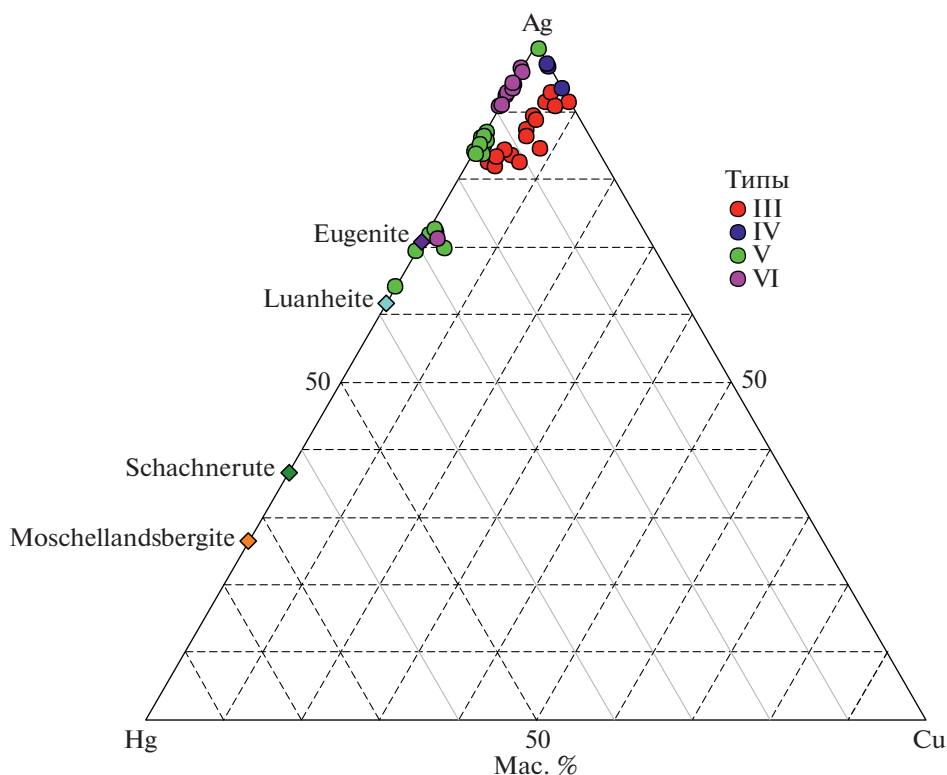
№ обр./№ ан.	Тип желвака	Ag	Hg	Cu	Ni	Сумма	Химическая разновидность
1811/sp.3	III	86.55	7.48	5.06	H.o.	99.09	Ag–Hg–Cu
1811/sp.4	III	85.02	7.19	8.32	H.o.	100.53	Ag–Hg–Cu
1811/sp.5	III	87.05	8.09	5.62	H.o.	100.76	Ag–Hg–Cu
1811/sp.8	III	82.98	14.65	2.82	H.o.	100.45	Ag–Hg–Cu
1811/sp.9	III	82.52	14.75	2.65	H.o.	99.92	Ag–Hg–Cu
1811/sp.10	III	82.40	11.21	5.12	H.o.	98.73	Ag–Hg–Cu
1811/sp.20	III	91.15	2.95	5.69	H.o.	99.79	Ag–Hg–Cu
1811/sp.21	III	89.20	5.56	5.66	H.o.	100.42	Ag–Hg–Cu
1811/sp.34	III	82.44	14.44	3.91	H.o.	100.79	Ag–Hg–Cu
1811/sp.35	III	91.49	1.57	5.58	H.o.	98.64	Ag–Hg–Cu
1811/sp.41	III	89.20	1.94	7.04	H.o.	98.18	Ag–Hg–Cu
1811/sp.44	III	81.43	10.58	6.68	H.o.	98.69	Ag–Hg–Cu
1811/sp.40	III	90.79	0.00	8.63	H.o.	99.42	Ag–Cu
P-309/10	IV	90.76	0.00	6.51	0.00	97.27	Ag–Cu
P-309/16	IV	95.91	0.00	3.35	0.25	99.51	Ag–Cu
P-309/35	IV	96.57	0.00	2.94	0.19	99.70	Ag–Cu
P-306/10	V	84.54	13.73	0.00	0.00	98.27	Ag–Hg
P-306/11	V	86.98	12.75	0.21	0.58	100.52	Ag–Hg
P-306/13	V	71.61	27.53	0.91	0.00	100.05	Ag–Hg
P-306/16	V	84.28	13.93	0.87	0.85	99.93	Ag–Hg
P-306/17	V	71.57	27.70	0.46	0.44	100.17	Ag–Hg
P-306/37	V	64.38	35.96	0.00	0.00	100.34	Ag–Hg
P-306/55	V	84.49	13.23	0.85	0.00	98.57	Ag–Hg
P-306/56	V	84.97	13.22	0.18	0.00	98.37	Ag–Hg
P-306/58	V	72.87	26.76	0.72	0.00	100.35	Ag–Hg
P-306/59	V	98.83	0.01	0.80	0.78	100.42	Ag–Hg
P-306/102	V	83.85	15.86	0.50	0.00	100.21	Ag–Hg
P-306/107	V	69.26	26.56	3.42	1.32	100.56	Ag–Hg–Cu–Ni
P-306/91	V	83.71	14.93	1.40	0.00	100.04	Ag–Hg–Cu
P-306/15	V	71.60	26.39	1.13	0.88	100.00	Ag–Hg–Cu
P-320/7	VI	91.73	7.54	0.10	0.71	100.08	Ag–Hg–Ni
P-320/8	VI	90.77	6.98	0.00	1.69	99.44	Ag–Hg–Ni
P-320/18	VI	89.21	9.12	0.00	1.01	99.34	Ag–Hg–Ni
P-320/65	VI	91.94	3.49	0.00	2.35	97.78	Ag–Hg–Ni
P-320/66	VI	91.42	5.52	0.21	2.51	99.66	Ag–Hg–Ni
P-320/52	VI	92.27	6.12	0.48	0.73	99.60	Ag–Hg–Ni
P-320/31	VI	89.54	8.72	0.13	0.83	99.22	Ag–Hg–Ni
P-320/37	VI	93.05	3.60	0.36	1.57	98.58	Ag–Hg–Ni
P-320/51	VI	92.44	5.62	0.00	1.35	99.41	Ag–Hg–Ni

H.o. – элемент не определялся.

нитовыми антигоритовыми серпентинитами, в которых участками сохранены более ранние продукты петельчатой серпентинизации (Карасева и др., 2021). В породе обычна рассеянная вкрапленность Mn–Zn-содержащего хромшпинелида, замещающего хроммагнетитом, хромсодержащим хлоритом и магнетитом (фиг. 9а).

Антигоритовый серпентинит разбит сетью карбонатных (кальцит, пироаурит), хризотиловых и серпентин-бруситовых прожилков, к которым приурочены скопления укрупненных зерен

магнетита. К карбонатным прожилкам иногда приурочены наиболее крупные зерна самородной меди (до 0.5 мм). Карбонатизация серпентинита проявлена также в массе серпентинита вблизи зон с демантоидом. В карбонатизированном серпентините обнаружены выделения хизлевудита размерами до 0.1 мм, в том числе содержащими включения брейтгауптита (NiSb) и ртутистого серебра (фиг. 9б), а также полиминеральные сростания хизлевудита, Со-пентландита и авару-



Фиг. 8. Состав самородного серебра в желваках различных типов на диаграмме Ag—Hg—Cu.

ита (фиг. 9в). Хизлевудит активно замещается миллеритом.

В магнетите, замещающем хромшпинелид, зафиксированы мелкие вросстки Со-пентландита, хизлевудита и самородной меди, а в самом хромшпинелиде в сростании с хроммагнетитом и хлоритом — самородной меди (фиг. 9г). К укрупненному магнетиту приурочены мелкие (5–10 мкм) включения борнита, самородной меди и миллерита.

Из приведенных наблюдений по минералогии серпентинитов, вмещающих минерализованные демантоидом жилы, следует, что дунит подвергся сначала ранней петельчатой, затем поздней антигоритовой серпентинизации и, наконец, карбонатизации в массе породы, с появлением магнетит-антигоритовых, хризотиловых, брусит-серпентиновых и карбонатных прожилков.

Железо из оливина при ранней серпентинизации фиксируется в виде вкрапленности пылевидного магнетита, который при развитии более поздних антигорита, хризотила и кальцита перераспределяется в агрегаты укрупненных зерен. Акцессорный хромшпинелид при серпентинизации активно замещается хроммагнетитом, хромсодержащим хлоритом и магнетитом. С серпентинизацией связано появление в породе Со-содержащего пентландита, хизлевудита, а также самородных минералов меди, серебра и аварунита, а в свободном микротрещинном пространстве — кальцита,

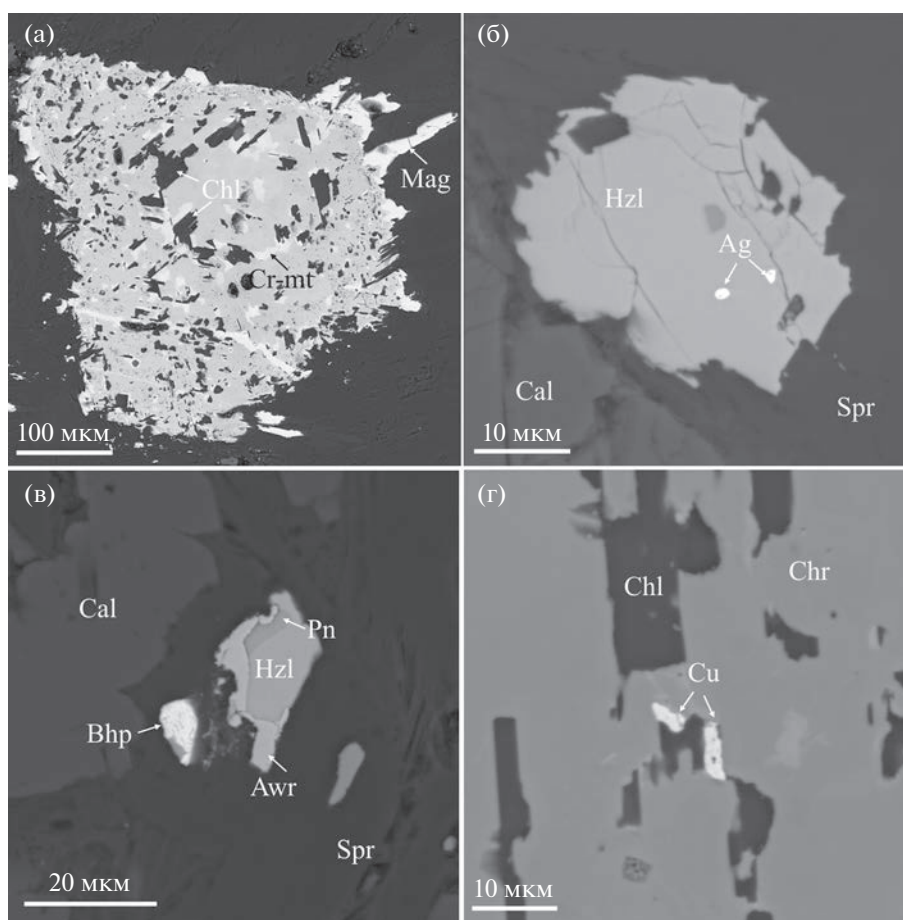
укрупненного магнетита, сульфидов меди и никеля, самородной меди.

Совпадающий в целом набор рудных минералов в серпентините и изученных нами сульфидно-самородных желваках из жильного материала свидетельствует об их генетической связи и сопряженности демантоидной минерализации в целом с эволюционирующими процессами серпентинизации.

Физико-химические условия образования желваков

Наиболее важными температурными реперами для изученных нами парагенезисов желваков и серпентинитов являются точки устойчивости стехиометрических хизлевудита ниже 556°C и миллерита NiS ниже 379°C (Воган, Крейг, 1981), а также устойчивость соединения Ni₃Fe (аварунит) и твердого раствора на его основе ниже 493°C (Диаграммы состояния..., 1986).

Миллерит не характерен для желваков всех типов, в то время как в антигоритовом серпентините он активно замещает хизлевудит. Ассоциация антигорита с Со-пентландитом и хизлевудитом, таким образом, образовалась в серпентинитах при температуре выше 380°C, а для более поздних прожилковых ассоциаций с хризотилом, бруситом, кальцитом, укрупненным магнетитом и самородной медью эта температура является верхним пределом. Очевидно также, что самородно-суль-



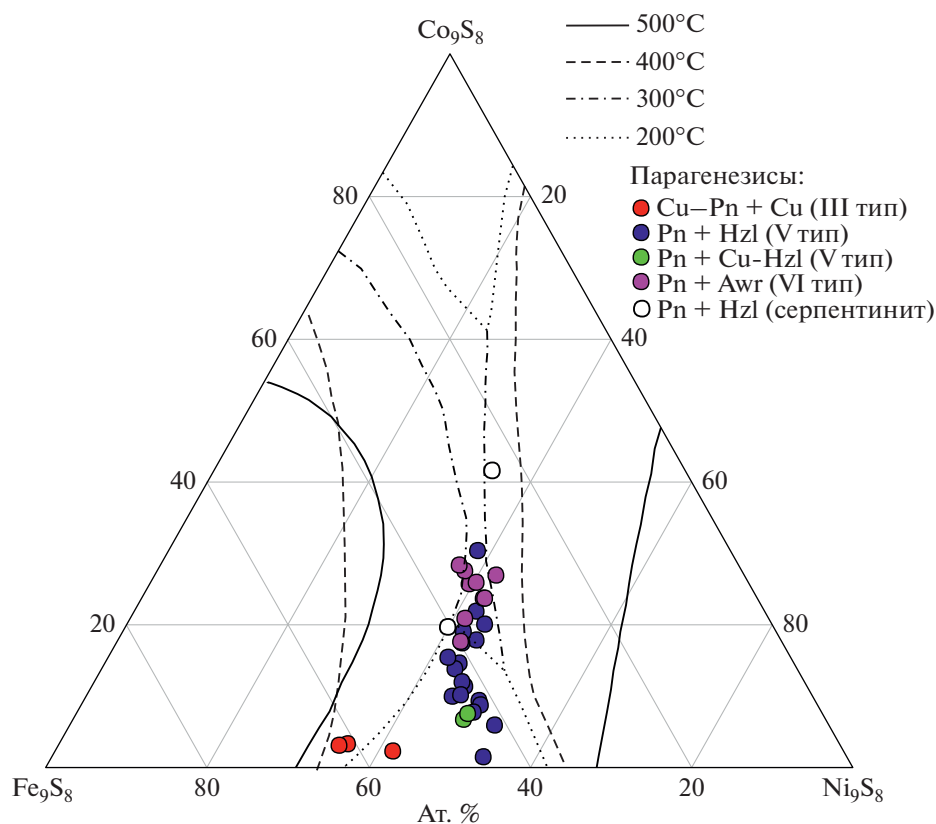
Фиг. 9. Минералы антигоритового серпентинита: а — зональное зерно хромшпинелида, замещенного хроммагнетитом (Cr-mt), хромсодержащим хлоритом (Chl) и магнетитом (Mag) в серпентините; б — зерно хизлевудита (Hxl) с включениями ртутистого серебра (Ag) в кальцит (Cal)-серпентиновой (Spr) массе; в — зерно брейгауптита (Bhp) и полиминеральное срастание хизлевудита (Hxl), пентландита (Pn) и аварита (Awr) в кальцит (Cal)-серпентиновой (Spr) массе; г — зерно самородной меди (Cu) в срастании с хромсодержащим хлоритом (Chl) в хромшпинелиде (Chr).

фидные парагенезисы желваков отлагались тоже ниже 380°C.

Присутствие в составе пентландита значительных содержаний кобальта позволяет провести оценки температурных условий отложения парагенезисов с этим минералом по данным экспериментальных исследований в системе $\text{Co}_9\text{S}_8\text{—Ni}_9\text{S}_8\text{—Fe}_9\text{S}_8$ (фиг. 10). Анализ положения точек состава пентландита в самородно-сульфидных парагенезисах желваков III, V и VI типов на диаграмме устойчивости твердых растворов системы $\text{Co}_9\text{S}_8\text{—Ni}_9\text{S}_8\text{—Fe}_9\text{S}_8$ показывает, что отложение парагенезисов с пентландитом происходило при температуре ниже 400°C. В температурном диапазоне 200–300°C располагаются точки состава пентландита в парагенезисе с аваритом в желваке VI типа. Более широкий диапазон характерен для пентландита в V типе желваков — ранняя его генерация (PnI) в парагенезисе с хизлевудитом и самородной медью начинает отлагаться при 300°C и продолжается ниже 200°C, а поздняя генерация (PnII) в парагенезисе с меди-

стым хизлевудитом в краевых частях желвака соответствует температурному полю ниже 200°C. В нижней части диаграммы на фиг. 10 обособляются точки состава включений медистого пентландита в самородной меди из желваков III типа. Эти пентландиты имеют наиболее низкую величину Fe/Ni (ат. %) = 0.56–0.75 по отношению к остальным (Fe/Ni = 1.0–1.28), что указывает на образование пентландита желваков III типа при более высокой фугитивности серы, чем в желваках других типов (Kaneda, 1986).

Факт присутствия во всех типах желваков самородных металлов (самородных меди и серебра, аварита) свидетельствует о формировании желваков в восстановительных условиях при очень низких значениях фугитивности серы и кислорода. В желваках VI типа такие условия сохранялись в течение всего времени их формирования, в то время как при образовании желваков I–V типов восстановительные условия ранних парагенезисов сменялись более окислительными в поздних, для которых характерно отложение куприта и за-



Фиг. 10. Поля устойчивости пентландитового твердого раствора при различных температурах на диаграмме Co_9S_8 – Ni_9S_8 – Fe_9S_8 (Kaneda, 1986) и состав Со-пентландита из различных парагенезисов в серпентините и желваках III, V и VI типов.

мешение им самородной меди. Граничные значения фугитивности кислорода в реакции оксидации меди находятся в диапазоне 10^{-30} бар при 200°C – 10^{-21} бар при 350°C (Schwarzenbach et al., 2014). Самородная медь устойчива при более низких значениях этой величины, а куприт, наоборот, при более высоких.

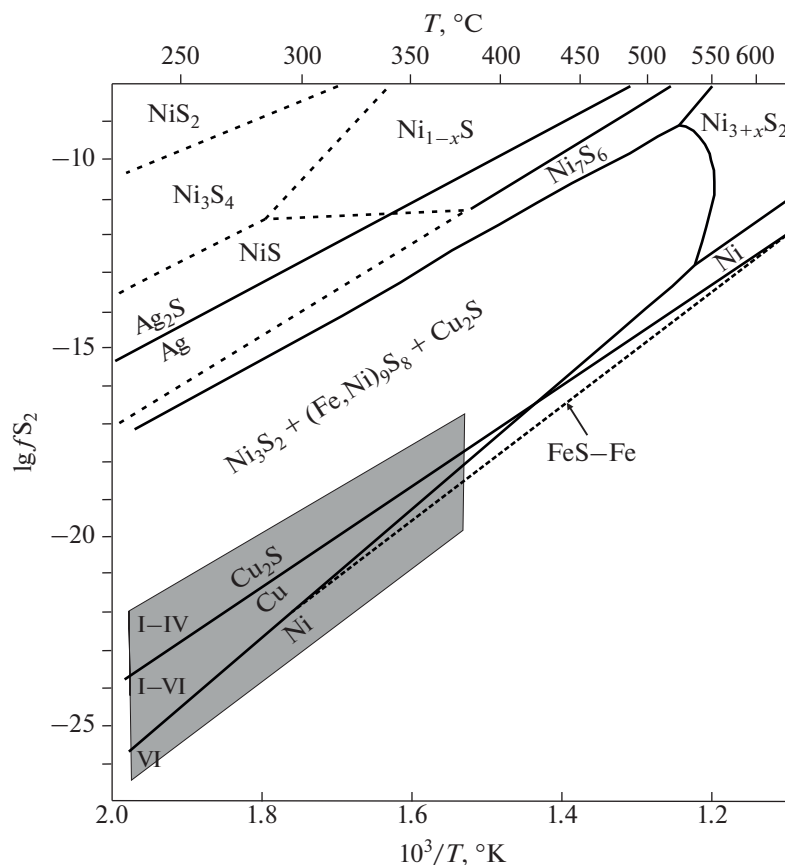
Оценка значений фугитивности серы при образовании желваков может быть дана на основе реакций сульфидизации самородных и сульфидных минералов в желваках (фиг. 11). Как следует из анализа диаграммы T – f_{S_2} , значения фугитивности серы для температур образования желваков ниже 350°C были в пределах 10^{-17} – 10^{-27} бар в поле между буферными реакциями сульфидизации меди и никеля. Различия в фугитивности серы при образовании желваков различных типов незначительны и определяются следующими наблюдениями: самородная медь присутствует в желваках всех типов, халькозин присутствует в желваках I–IV типов, а аварит — только в желваках VI типа. Положение линии буферной реакции $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ на диаграмме на фиг. 11 значительно выше линий реакций сульфидизации меди и никеля, что объясняет устойчивость серебра в само-

родной форме в парагенезисах, характерных для желваков III–VI типов.

Установлено также, что главными факторами кристаллизации аварит-сульфидной ассоциации, подобной выявленной в VI типе желваков, являются не только низкая фугитивность кислорода, но и низкое отношение вода/порода при гидратации перидотитов (Базылев, 2000). Такое сочетание факторов реализуется в обстановке гидратации офиолитовых перидотитов при пониженной температуре (T ниже 200°C , $W/R < 0.2$), в то время как при высоком отношении вода/порода ($W/R > 300$), характерном для серпентинизации океанических перидотитов, аварит образуется при более высокой температуре 450 – 570°C (Lorand, 1985; Базылев, 2000).

Симплектитовые сростания в желваках и условия их образования

В нашем исследовании в желваках VI типа обнаружены специфические симплектиты ртутистого серебра и никелистой меди в хизлевудите, а также аварита в Со-пентландите. Анализ литературных данных показал, что симплектиты как взаимные прорастания минералов с характерным, чаще всего червеобразным, рисунком описываются



Фиг. 11. Условия образования самородно-сульфидных желваков I–VI типов (серое поле) на диаграмме температура (T) – фугитивность серы ($\lg fS_2$). Реакции сульфидизации даны по (Бартон, Скиннер, 1970).

часто. Они встречаются в магматических, метаморфических и метасоматических породах. Соответственно, и генезис симплектитов может быть различным. В магматических породах это обычно эвтектическая кристаллизация расплавов. В метаморфических породах симплектиты часто связываются с перекристаллизацией и минеральными твердофазными реакциями, обусловленными резким изменением PT -параметров. В метасоматических процессах, в которых участвует водный флюид, симплектитовые сростания могут возникать при реакционном взаимодействии двух контактирующих минералов с участием воды (гидратации). Однако во всех случаях движущей силой образования симплектитов являются резкие изменения PT -параметров процессов минералообразования, в том числе обусловленные декомпрессией и разуплотнением пород (Сибилев, 2010; Асеева и др., 2014; Кабанова, 2016; Degi et al., 2010 и др.).

Для базит-гипербазитовых пород характерны симплектиты с участием рудных минералов – магнетит-хромит-диопсидовые (Хисина, Лоренц, 2015), ортопироксен-магнетитовые (Efimov, Malitch, 2012), амфибол-магнетитовые, антигорит-магнетитовые (Пыстин и др., 2011; Murzin et al., 2022).

Симплектиты, сложенные самородными и сульфидными минералами, описываются значительно реже (Попов и др., 2013; Пушкарев и др., 2003, 2007). Близкие к изученным нами в желваке VI типа синтаксические сростания аварита с пентландитом в парагенезисе с никелистой медью встречены в серпентините Уфалейского района на Южном Урале (Попов и др., 2013). К сожалению, в данной работе составы этих минералов не приводятся.

Симплектитовые сростания пентландита и хизлевудита с самородной медью описаны также в миароловых пегматитах Нижнетагильского дунит-клинопироксенитового массива в Платиновом поясе Урала (Пушкарев и др., 2003, 2007). В этих пегматитах симплектиты приурочены к миароловой полости, заполненной серпентином, андрадитом, хлоритом, стекловатыми микросферами оксидных и силикатно-оксидных фаз, а также гнездами, сложенными магнетитом, сульфидами никеля (пентландит, хизлевудит, миллерит) и самородными медью, железом, никелем и аваритом. Судя по приведенным в (Пушкарев и др., 2003) анализам, самородная медь является никелистой (до 5.5 мас. % Cu) и родистой (до 2.2 мас. % Rh), хизлевудит содержит 1.2–1.7 мас. %

Cu, а пентландит не содержит кобальт. Образование миароловых полостей происходит на заключительных стадиях твердо-пластичных деформаций дунитов в области декомпрессионной разгрузки и заполнения остаточным расплавом и флюидом (Пушкарев и др., 2007).

Генезис самородно-сульфидных “желваков”

Образование самородно-сульфидных агрегатов мы рассматриваем в рамках модели формирования Коркодинского массива и демантоидной минерализации в нем в процессе подъема корово-мантийной смеси во время позднепалеозойской Уральской коллизии (Кисин и др., 2020). Под корово-мантийной смесью здесь понимаются перемешанные фрагменты нижней коры, погруженной на глубину 60–70 км (испытывшей высококобарический метаморфизм), и верхней мантии, внедренные в зону Главного Уральского Разлома. Подъем корово-мантийной смеси сопровождался декомпрессией, разуплотнением, отделением глубинного флюида, аутометаморфизмом и аутометасоматозом. Синхронно возникающие при декомпрессии трещины растяжения заполнялись жильным материалом, в том числе с гнездами демантоида и самородно-сульфидными желваками при разгрузке глубинного флюида на глубоких горизонтах и, возможно, с участием метеорного флюида на верхних горизонтах. Предположения о формировании демантоидной минерализации при коллизионных процессах подтверждают и результаты прямого U-Pb LA-ICP-MS датирования демантоида на образцах с крайне низким содержанием U, давшего для Коркодинского месторождения 343 ± 4 млн лет, а для Полдневского – 292 ± 1 млн лет (Sorokina et al., 2023).

В предложенной модели источником меди, никеля и серебра был глубинный высокотемпературный гидротермальный раствор, взаимодействующий с основными и ультраосновными породами в высоко восстановительных условиях при низком значении отношения вода–порода (W/R). Механизм формирования рудоносного флюида в модели подъема корово-мантийной смеси обоснован результатами физико-химического моделирования образования золотоносных родингитов Карабашского массива на Южном Урале (Murzin et al., 2018). Подобные условия рассматривались также для серпентинизированных перидотитов из офиолитов Санта-Элена в Коста-Рике (Schwarzenbach et al., 2014), которые содержат ассоциацию самородных Cu, Fe, Ni и их сульфидов, аналогичную описанной выше в желваках из жильной демантоидной минерализации.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Общей чертой выделенных типов самородно-сульфидных желваков, сложенных самородной медью, хизлевудитом, пентландитом, купритом и

другими минералами, является сфероидальная форма и радиально-секториальное строение, что сближает их с отдельными зернами других минералов жильной массы (кальцит, магнетит и др.). В хизлевудит-пентландитовых желваках VI типа обнаружены специфические симплектиты ртутистого серебра и никелистой меди в хизлевудите, а также аваруита в Со-пентландите. Особенности морфологии и строения самородно-сульфидных желваков, а также присутствие в них симплектитовых сростаний связано со специфическими условиями, создающимися при декомпрессии корово-мантийной смеси, поднимающейся к поверхности.

2. Совпадающий набор рудных минералов в серпентините (самородные медь, ртутистое серебро, хизлевудит, пентландит, аваруит) и сульфидно-самородных желваках из жильного материала свидетельствует об их генетической связи и сопряженности демантоидной минерализации в целом с эволюционирующими процессами серпентинизации.

3. Формирование самородно-сульфидных парагенезисов в желваках происходило при температуре ниже 380°C в восстановительных условиях при очень низких значениях фугитивности серы (10^{-17} – 10^{-27} бар) и кислорода (10^{-30} бар при 200°C – 10^{-21} бар при 350°C). В желваках VI типа такие условия сохранялись в течение всего времени их формирования, в то время как при образовании желваков I–V типов восстановительные условия ранних парагенезисов сменялись более окислительными в поздних, для которых характерно замещение самородной меди купритом.

4. Источником Cu, Ni и Ag был глубинный высокотемпературный гидротермальный раствор, взаимодействующий с основными и ультраосновными породами в восстановительных условиях при низком значении отношения вода–порода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны С.Г. Селезневу и другим геологам ООО “Корпорация Маяк” за содействие в получении образцов для исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИГиГ Уро РАН (№ Гос. учета НИОКТР 123011800011-2) и темы НИР ИЭМ РАН (FMUF-2022-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Асеева А.В., Высоцкий С.В., Карабцов А.А., Александров И.А., Чувашова И.С. Трансформация гранатовых мегакристов под воздействием щелочных базальтовых магм // Тихоокеанская геология. 2014. Т. 33. № 2. С. 53–63.
Базылев Б. А. Развитие аваруит-содержащей минеральной ассоциации в перидотитах из зоны разлома 15°N (Атлантический океан) как одно из проявлений океанического метаморфизма // Российский журн. наук о земле. 2000. Т. 2. № 3. С. 279–293.

- Бартон П.Б., Скиннер Б.Дж. Устойчивость сульфидных минералов // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970. С. 211–285.
- Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. Москва: Мир, 1981.
- Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справочник. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. и др. Москва: Металлургия, 1986.
- Кабанова Л.Я. Симплектиты как показатели декомпрессионных условий образования // Наука ЮУрГУ: матер. 68-й науч. конф. Челябинск: Южно-Уральский государственный университет, 2016. С. 275–283.
- Калугина Р.Д., Копанев В.Ф., Стороженко Е.В. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 200000. Издание второе. Серия Среднеуральская. Лист О-41-XXV. Объяснительная записка. М.: Московский филиал ФГБУ “ВСЕГЕИ”, 2017.
- Карасева Е.С., Кисин А.Ю., Мурзин В.В. Полдневское месторождение демантоида (Средний Урал): Геология и минералогия // Литосфера. 2021. № 5. С. 681–696. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2021-21-5-683-698>
- Кисин А.Ю., Мурзин В.В., Карасева Е.С., Огородников В.Н., Поленов Ю.А., Селезнев С.Г., Озорнин Д.А. Проблемы структурного контроля демантоидной минерализации на Полдневском месторождении // Известия УГГУ. 2020. Вып. 2(58). С. 64–73. <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2020-2-64-73>
- Макеев А.Б. Минералогия альпинотипных ультрабазитов Урала: Наука. СПб.: Наука, 1992.
- Мурзин В.В., Малюгин А.А. Типоморфизм золота зоны гипергенеза (на примере Урала). Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987.
- Попов В.А., Колисниченко С.В., Блинов И.А. Никелистая медь и накаурит из голубой жилы в ультрамафитах (Верхнеуфалейский район, Южный Урал) // Четырнадцатые Всероссийские научные чтения памяти ильменского минералога В.О. Полякова. Миасс: Институт минералогии УрО РАН, 2013. С. 13–24.
- Пушкарев Е.В., Аникина Е.В., Гарути Дж., Заккарини Ф. Родистая самородная медь из миароловых дунитов Нижнетагильского массива // Вестник Уральского отделения РМО № 2. Екатеринбург: УГГГА, 2003. С. 78–82.
- Пушкарев Е.В., Аникина Е.В., Гарути Дж., Заккарини Ф. Хром-платиновое оруденение Нижнетагильского типа на Урале: Структурно-вещественная характеристика и проблема генезиса // Литосфера. 2007. № 3. С. 28–65.
- Пыстин А.М., Потапов И.Л., Пыстина Ю.И., Генералов В.И., Онищенко С.А., Филиппов В.Н., Шлома А.А., Терешко В.В. Малосульфидное платинометальное оруденение на Полярном Урале. Екатеринбург: УрО РАН, 2011.
- Рамдор П. О широко распространенном парагенезисе рудных минералов, возникающих при серпентинизации // Геология рудн. месторождений. 1967. № 2. С. 32–43.
- Сибелев О.С. Декомпрессионные симплектиты в апоэклотитах Гридинской зоны меланжа (Беломорский подвижный пояс) // Геология и полезные ископаемые Карелии. 2010. Т. 13. С. 66–72.
- Хисина Н.Р., Лоренц К.А. Дегидрогенизация как механизм образования ориентированных шпинель-пироксеновых симплектитов и магнетит-гематитовых включений в оливинах земного и внеземного происхождения // Петрология. 2015. Т. 23. № 2. С. 195–208. <https://doi.org/10.7868/S0869590315020065>
- Adamo I., Bocchio R., Diella V., Pavese A., Vignola P., Prosperi L., Palanza V. Demantoid from Val Malenco, Italy: Review and update // Gems and Gemology. 2009. V. 45. P. 280–287. <https://doi.org/10.5741/gems.45.4.280>
- Adamo I., Bocchio R., Diella V., Caucia F., Schmetzer K. Demantoid from Balochistan, Pakistan: Gemmological and Mineralogical Characterization // J. Gemmol. 2015. V. 34. P. 428–433. <https://doi.org/10.15506/JoG.2014.34.4.344>
- Ahadnejad V., Krzemnicki M.S., Hirt A.M. Demantoid from Kerman Province, South-east Iran: A Mineralogical and Gemmological Overview // The J. Gemmology. 2022. V. 38. № 4. P. 329–347. <https://doi.org/10.15506/JoG.2022.38.4.329>
- Degi J., Abart R., Torok K., Wirth R., Rhede D. et al. Symplectite formation during decompression induced garnet breakdown in lower crustal mafic granulite xenoliths: mechanisms and rates // Contrib. Mineral. Petrol. 2010. № 159. P. 293–314.
- Efimov A.A., Malitch K.N. Magnetite-orthopyroxene symplectites in gabbros of the Urals: a structural track of olivine oxidation // Geology of Ore Deposits. 2012. V. 54. № 7. P. 531–539.
- Phillips W.R., Talantsev A.S. Russian demantoid, czar of the garnet family // Gems and Gemology. 1996. V. 32. № 2. P. 100–111. <https://doi.org/10.5741/gems.32.2.100>
- Kaneda H., Takenouchi S., Shol T. Stability of pentlandite in the Fe–Ni–Co–S system // Mineralium Deposita. 1986. V. 21. P. 169–180.
- Kissin A.Y., Murzin V.V., Karaseva E.S. “Horsetail” Inclusions in the Ural Demantoids: Growth Formations // Minerals. 2021. V. 11. № 8. P. 825. <https://doi.org/10.3390/min11080825>
- Lorand J.P. The behaviour of the upper mantle sulfide component during the incipient alteration of “Alpine”-type peridotites as illustrated by the Beni Bousera (Northern Morocco) and Ronda (Southern Spain) ultramafic bodies // Tschermarks Min. Petr. Mitt. 1985. V. 34. P. 183–209.
- Murzin V.V., Chudnenko K.V., Palyanova G.A., Varlamov D.A., Naumov E.A., Pirajno F. Physicochemical model of formation of Cu–Ag–Au–Hg solid solutions and intermetallic alloys in the rodingites of the Zolotaya Gora gold deposit (Urals, Russia) // Ore Geol. Rev. 2018. V. 93. P. 81–97. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.12.018>
- Murzin V., Palyanova G., Mayorova T., Beliaeva T. The Gold–Palladium Ozerne Occurrence (Polar Urals, Russia): Mineralogy, Conditions of Formation, Sources of Ore Matter and Fluid // Minerals. 2022. V. 12, 765. <https://doi.org/10.3390/min12060765>
- Rondeau B., Fritsch E., Mocquet B., Lulyac Y. Ambanja (Madagascar) – New source of gem demantoid garnet // InColor. 2009. V. 11. P. 16–20.
- Schwarzenbach E.M., Gazel E., Caddick M.J. Hydrothermal processes in partially serpentinized peridotites from Costa Rica: evidence from native copper and complex sulfide assemblages // Contrib Mineral Petrol. 2014. V. 168:1079.
- Sorokina E.S., Albert R., Botcharnikov R.E., Popov M.P., Häger T., Hofmeister W., Gerdes A. Origin of Uralian andradite (var. demantoid): Constraints from in situ U–Pb LA-ICP-MS dating and trace element analysis // Lithos. 2023. V. 444–445. 1070. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2023.107091>

УДК 553.2

СУЛЬФИДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ КАРБОНАТНО-СИЛИКАТНЫХ ЖИЛ В РАНЕПРОТЕРОЗОЙСКИХ МЕТАБАЗИТАХ СЕВЕРНОЙ КАРЕЛИИ: МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ, ФОРМЫ ПРОЯВЛЕНИЯ СЕРЕБРА, ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ¹

© 2023 г. И. С. Волков^а, *, В. Ю. Прокофьев^а, В. М. Козловский^а, А. Н. Перцев^а

^аИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

*E-mail: IvanVolkov19@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.06.2023 г.

После доработки 24.07.2023 г.

Принята к публикации 25.07.2023 г.

В работе впервые описывается сульфидная минерализация карбонатно-силикатных жил, широко распространенных на островах и побережье Белого моря в Северной Карелии среди тел раннепротерозойских метаморфизованных габброидов. Жилы с Fe–Cu сульфидной минерализацией вплоть до рудопроявлений приурочены к телам metabазитов, а также к их контактам с вмещающими гнейсами. В ходе изучения минерального состава жил были выделены главные ассоциации сульфидных минералов: халькопирит-борнитовая ± хлорит ± селениды и теллуриды Pb и Ag (B1); дигенит-борнитовая ± селениды и теллуриды Pb, Ag и Pd (B2); пирит-борнитовая ± халькопирит (B3); марказит-пирит-борнит-халькопиритовая (B4); зигенит-халькопиритовая ± акантит ± хлораргирит. Развитие сульфидных ассоциаций, а также кварц-хлоритовых агрегатов, приурочено к позднему этапу жилообразования. Анализы методом LA-ICP-MS показали, что в ассоциации B1 борнит имеет наибольшие концентрации серебра (до 675 ppm) и по примесям Ag, Se и Bi наиболее близок к борниту из низкотемпературных эпитеpmальных, скарновых и высокотемпературных жильных месторождений. В целом в изученных ассоциациях главным носителем серебра является борнит, тогда как дигенит, содержащий до 1000 ppm Ag, а также собственные минералы серебра (селениды, теллуриды, акантит и хлораргирит) количественно незначительны. Флюидные включения в кварце из сульфидных ассоциаций, а также в кварце из нерудной карбонатно-силикатной жилы изучены крио- и термометрическими методами. Показано, что минерализация на поздних стадиях жилообразования связана с гетерогенным углекислотно-водно-солевым метаморфическим флюидом. Углекислотные флюидные включения захватывались жильным кварцем при температурах 253–314°C и давлениях 2 ± 1 кбар. Водно-солевые включения захватывались в более широком диапазоне температур 100–500°C. Наиболее высокотемпературные флюидные включения с температурами гомогенизации >300°C характерны для кварцевых прожилков зигенит-халькопиритовой ассоциации с сульфидом серебра и хлораргиритом.

Ключевые слова: Беломорский подвижный пояс, карбонатно-силикатные жилы, сульфидная минерализация, борнит, серебро

DOI: 10.31857/S0016777023060102, EDN: IAPFIE

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы генезиса гидротермальных жил в метаморфических толщах во многом связаны с природой минералообразующих флюидов, обеспечивающих разномасштабное перераспределение вещества и, как следствие, возникновение многокомпонентных и многофазных минеральных ассоциаций, в том числе приводящих к концентрированию цветных и благородных метал-

лов. Жильные системы являются второстепенными источниками металлов, уступая порфировым, стратиформным, скарновым и месторождениям Fe-оксидных медно-золотых руд (Sillitoe, 2012). Жильные проявления полиметаллической (преимущественно медной) сульфидной минерализации могут быть генетически связаны с вулканами, субвулканическим кислым и средним магматизмом, плутоническим гранитоидным магматизмом, а также региональным метаморфизмом (например, So et al., 1985; Alm and Sundblad, 1994; Alm, 2003; Sankar and Prasad, 2012; Raj and Kumar, 2015, 2018; Abedini et al., 2016).

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0016777023060102, для авторизованных пользователей.

МЕТОДЫ

Рентгеноспектральный микроанализ (ЕМРА)

Анализы минералов на главные элементы и фотографии в обратно-рассеянных электронах выполнены на рентгеноспектральном микроанализаторе JEOL 8200 с 5 волновыми спектрометрами в центре коллективного пользования “ИГЕМ-аналитика” (г. Москва) С.Е. Борисовским и Е.В. Ковальчук. Технические условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ; сила тока 20 нА; диаметр зонда 1 мкм; время экспозиции на все элементы составляло 10–20 с. Расчет матричных поправок осуществлялся методом ZAF с использованием программы фирмы JEOL. Для калибровки использованы апробированные внутрилабораторные стандарты природных минералов.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS)

Измерения содержаний микроэлементов в сульфидах проводились методом лазерной абляции с помощью микрозонда ESI NWR213, соединенного с квадрупольным ICP-MS Thermo X-Series II в центре коллективного пользования “ИГЕМ-аналитика” (г. Москва) В.Д. Абрамовой и Е.А. Миневриной. Для всех сеансов абляция проводилась в сверхчистом гелии со скоростью потока 600 мл/мин. Испаряемый материал и гелий смешивались с Ar (0.8 л/мин) перед входом в горелку. Для внешней калибровки большинства элементов использовался следующий стандартный эталонный материал (SRM): MASS-1 полиметаллический сульфид (USGS) с ^{33}S в качестве внутреннего стандарта на основе измерений EPMA. Для расчета элементов, отсутствующих в MASS-1, применен стандарт UQAC Fe-S1. При расчете микроэлементного состава использовалась программа Iolite (Paton et al., 2011).

Изучение флюидных включений

Микротермометрические исследования индивидуальных флюидных включений проводились в лаборатории геохимии ИГЕМ РАН с использованием микротермокамеры THMSG-600. Комплекс позволяет в режиме реального времени производить измерения температур фазовых переходов внутри включений в температурном интервале от -196 до 600°C , наблюдать за ними при больших увеличениях и получать микрофотографии. Солевой состав растворов определялся по температурам эвтектик (Борисенко, 1977). Концентрация солей в растворе включений оценивалась по температурам плавления льда в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$. Концентрации углекислоты и метана в растворе оценивались, исходя из объемных соотношений фаз и плотностей угле-

Характерными примерами жильных тел в метаморфических толщах могут служить кварцевые и карбонатно-силикатные жилы Гренвильского орогена Североамериканской платформы (Loi-dolt, 1970), южных и юго-восточных районов Индийского щита (Sankar, Prasad, 2012; Raj, Kumar, 2015, 2018), а также жилы Свеконорвежской провинции Балтийского (Фенноскандинавского) щита (Alm, Sundblad, 1994; Alm 2003; Cook et al., 2011). По минеральному составу среди них выделяются преимущественно кварц-полевошпатовые, карбонат-кварц-полевошпатовые и кварцевые жилы. Жилы в упомянутых метаморфических толщах могут быть генетически связаны либо с плутоническим магматизмом (Sankar, Prasad, 2012; Raj, Kumar, 2015, 2018), либо с деволатилизацией пород при региональном метаморфизме (Alm, Sundblad, 1994; Alm et al., 2003). Для таких жильных систем характерна бедная минерализация борнита, халькопирита, минералов группы халькозина, пирита, галенита, молибденита и пирротина. Однако в некоторых случаях, например в Свеконорвежской провинции, минерализация может достигать до масштабов мелкого месторождения (Alm, Sundblad, 1994; Alm et al., 2003). Борнит, один из главных сульфидных минералов таких жильных систем, может содержать повышенные концентрации Ag, Bi, Se и Te (Cook et al, 2011).

В Северной Карелии в архейско-протерозойской метаморфической толще развиты карбонатно-силикатные жилы с сульфидной минерализацией. Результаты геолого-петрологического изучения карбонатно-силикатных жил Северной Карелии в Беломорском подвижном поясе опубликованы в нашей недавней работе (Волков, Козловский, 2023). В частности, выделены две главные стадии жилобразования. На ранней стадии формировались кварц-плагиоклазовая ассоциация совместно с амфиболитовыми ореолами по метабазитам на контакте с жилами и гнейсами при температурах около $550-650^\circ\text{C}$ и давлении 2.5–5 кбар. На второй стадии формировалась кварц-карбонатная ассоциация $\pm$ биотит при температурах около 540°C и ниже с последующим развитием хлорит-кварц-карбонатных агрегатов и сульфидной минерализации как в жилах, так и в околожильных амфиболитовых ореолах при температурах $350-220^\circ\text{C}$. Недостаточно изученными остаются сульфид-содержащие минеральные ассоциации, условия их образования, геохимические особенности и состав минералообразующих флюидов. В настоящей работе приведены новые результаты исследований сульфидной минерализации этих жил, определены минеральные формы нахождения Ag, оценены физико-химические условия, впервые получены данные о составе минералообразующих флюидов.

кислоты и метана в газовой фазе (Прокофьев, Наумов, 1987). Давление оценивалось для ассоциаций углекислотно-водных и существенно-углекислотных флюидных включений гетерогенного флюида по пересечению изохоры и изотермы. Оценка концентраций солей и давлений флюида проводилась с использованием программы FLINCOR (Brown, 1989). Точность определения температур гомогенизации флюидных включений составляла $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$, температур эвтектики $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$, температур плавления льда и газгидратов, а также температур гомогенизации углекислоты $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$, плавления углекислоты $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, расчета солёности ± 0.1 мас. %-экв. NaCl, расчета плотностей флюида ± 0.01 г/см³, оценки давлений ± 5 бар.

ГЕОЛОГИЯ

Район исследований (фиг. 1) относится к Чупинскому сектору Беломорского подвижного пояса (БПП) (Глебовицкий, 2005). БПП представляет собой крупную структуру в восточной части Фенноскандинавского (Балтийского) щита, сформировавшуюся в архее и претерпевшую структурную и метаморфическую перестройку в связи с формированием раннепротерозойского Лапландско-Кольского орогена (Балаганский и др., 1998; Балаганский, 2002; Слабунов, 2008; Слабунов и др., 2021). На побережье и прилегающих островах северной Карелии развиты кварцевые и карбонатно-силикатные жилы, приуроченные к метабазитовым телам раннего протерозоя. Вмещающие породы представлены комплексами метаморфизованных габбро-анортозитов и габброноритов, а также железистых метагаббро (Шуркин, 1960; Степанов, 1981; Степанова и др., 2017; Stepanova et al., 2022). Тела метабазитов обычно встречаются в виде небольших изометричных массивов (50–200 м) и даек мощностью от 0.5 до 25 м; кроме того, они часто формируют будины и серии будин размером от нескольких метров до нескольких сотен метров в амфиболит-гнейсовой толще. Интрузии базитов были метаморфизованы в условиях высоко- и умеренно-барической амфиболитовой, реже в низкобарической эклогитовой фациях и частично будинированы (Козловский, Аранович, 2010; Скублов и др., 2013, 2016; Березин, Скублов, 2014; Козловский и др., 2020).

К телам метабазитов, а также к их контактам с гнейсами приурочены кварцевые и карбонатно-силикатные жилы, минеральный состав которых был впервые описан В.И. Лебедевым (1950). Мощность жил варьирует от первых сантиметров до первых метров, а простираение прослеживается до десятков метров, причем мощность может меняться по простираению жилы, образуя крупные раздувы или пережимы (Лебедев, 1950; Волков, Козловский, 2023). Главными жильными минералами являются полевые шпаты, кварц и карбо-

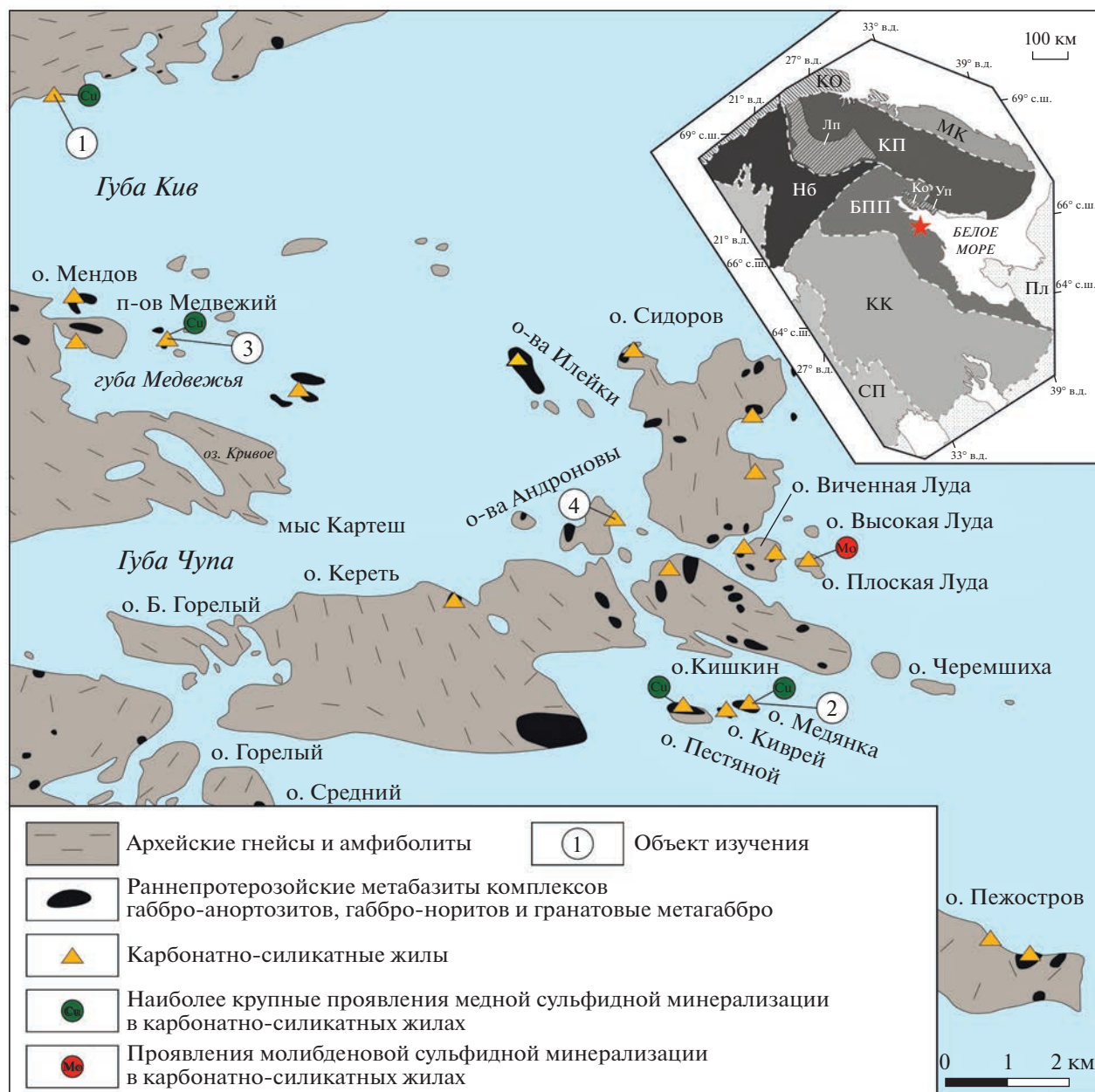
наты. В варьирующих количествах присутствуют турмалин, хлорит, минералы титана (ильменит, сфен, рутил, анатаз), эпидот, скаполит, апатит, слюды (биотит, мусковит), амфиболы, а также сульфиды железа, меди и молибдена (Лебедев, 1950; Никитин, 1960; Смирнова, Солодка, 1960). На острове Медянка (фиг. 1) известно рудопроявление сульфидов меди в карбонатно-силикатных жилах и древние горные выработки (Смирнова, Солодка, 1960) (фиг. 2).

В зависимости от соотношения главных минералов, жилы могут варьировать по составу от кварцевых, кварц-карбонатных до кварц-плагиоклазовых и карбонат-кварц-плагиоклазовых. Структура жил доходит до гигантокристаллической, что проявляется в присутствии крупных кристаллов карбоната, турмалина и биотита. Во многих случаях проявлено зональное строение жил в виде закономерного развития плагиоклазовых (альбит-олигоклаз) и кварц-плагиоклазовых наружных зон и кварцевых/кварц-карбонатных осевых зон (фиг. 3а, б; Волков, Козловский, 2023). Жилы повсеместно сопровождаются околожильными амфиболитами по метабазитам (фиг. 3в). Амфиболитовые ореолы также развиты по метабазитам вдоль контакта с гнейсами (Березин, Скублов, 2014; Козловский и др., 2020). Мощность ореолов до 50 см. В этих ореолах у контакта с жилами проявлено неравномерное развитие карбонатов, хлорита и, реже, сульфидов (фиг. 3г). Более подробно структурно-геологическое положение и петрография изучаемых кварцевых и карбонатно-силикатных жил, а также околожильных ореолов описаны нами ранее (Волков, Козловский, 2023).

СУЛЬФИДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

Сульфидная минерализация, несмотря на наличие давно известного рудопроявления на острове Медянка (Смирнова, Солодка, 1960), ранее детально не изучалась. Сульфиды проявлены в кварцевых и карбонат-содержащих кварц-плагиоклазовых жилах. Прожилки борнита, халькопирита, пирита и местами марказита развиваются в жильном кварце и плагиоклазе, а также в кварц-хлоритовых прожилках околожильных ореолов. Жильная Cu–Fe сульфидная минерализация изучена в трех основных объектах: (1) северный берег губы Кив; (2) рудопроявление на острове Медянка; (3) безымянный остров в Медвежьей губе (табл. 1, фиг. 1).

Сульфидные ассоциации на северном берегу губы Кив и на рудопроявлении острова Медянка (объекты 1 и 2 на фиг. 1) имеют принципиальное сходство. На северном берегу губы Кив (1) сульфидная минерализация приурочена к хлорит-кварц-плагиоклазовой жиле мощностью до 10 см и представлена редкими маломощными прожилками борнита, халькопирита и пирита в плагио-



Фиг. 1. Схема геологического строения восточной части Северной Карелии и прилегающих островов (модифицировано из: Волков, Козловский, 2023). На врезке положение района исследований: звездочка — район исследования; БПП — Беломорский подвижный пояс; МК — Мурманский кратон; КК — Карельский кратон; КП — Кольская провинция; Нб — провинция Норрботтен; СП — Свекофенская провинция; КО — область Каледонского орогенеза; Пл — платформенный чехол; Ко — Колвицкая зона меланжа; Лп — Лапландский гранулитовый пояс; Уп — Умбинский гранулитовый пояс. 1–4 — объекты изучения: 1 — северный берег губы Кив; 2 — рудопроявление на острове Медянка; 3 — безымянный остров в Медвежьей губе; 4 — острова Андроновы.

клазе. На острове Медянка (объект 2), где ранее было отмечено рудопроявление сульфидов меди, древние горные выработки (канавы), дают представления о мощности сульфид-содержащих жил: ширина канав составляет 1–3 м, длина до 5–6 м (фиг. 2). Судя по проведенному нами изучению отвалов вокруг канав, здесь велась разработка карбонат-биотит-кварц-плагиоклазовых жил с

сульфидными прожилками в кварце, плагиоклазе и околожилных амфиболитах. Сульфидные прожилки сложены преимущественно борнитом при подчиненном количестве халькопирита, пирита и минералов группы халькозина. Мощность прожилков варьирует от нескольких миллиметров до 2–3 см. Борнит из обоих объектов (фиг. 4а–в) проявлен в трех ассоциациях. Ассоциация В1



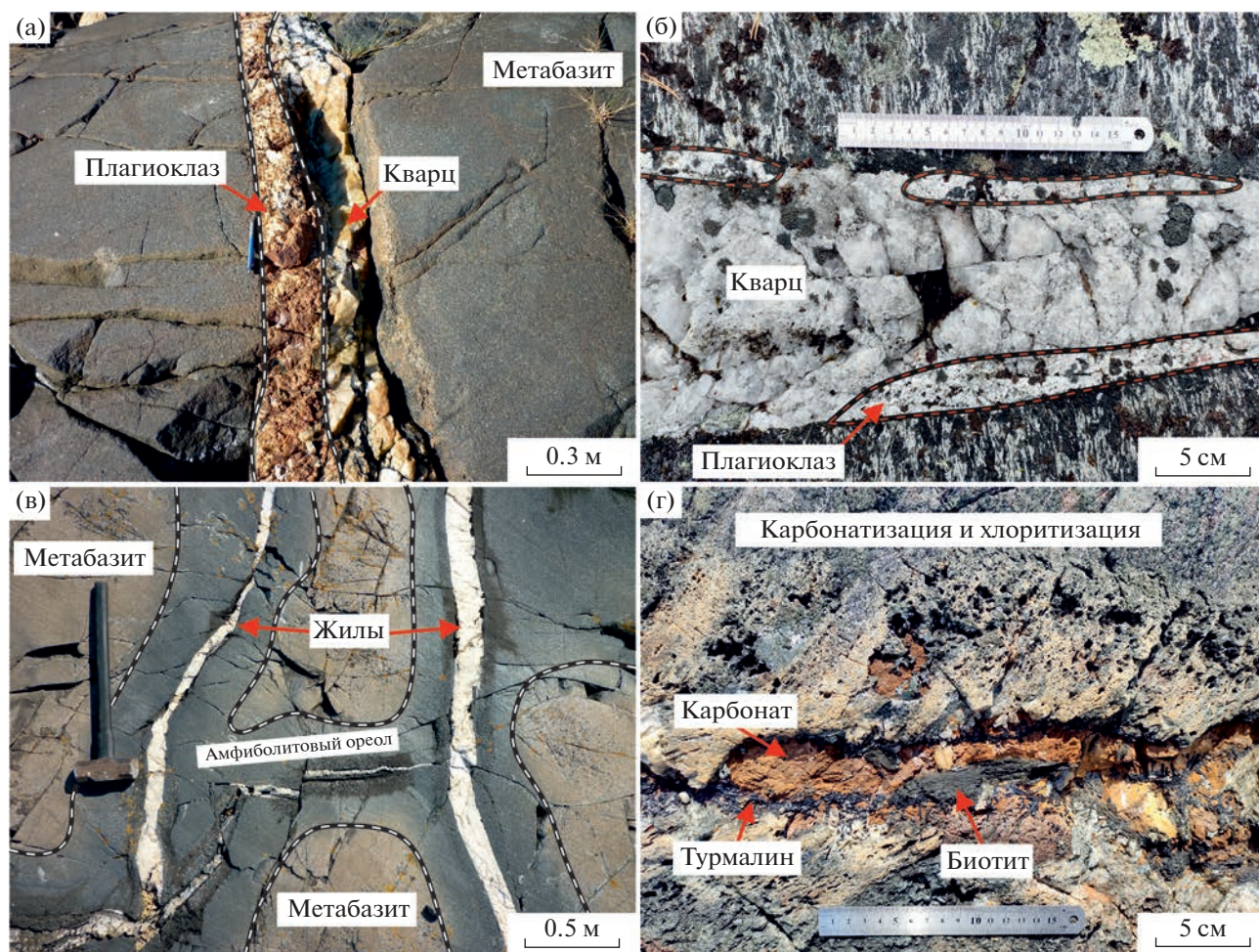
Фиг. 2. Старинные горные выработки (оконтурены пунктиром) на острове Медянка (фото В.М. Козловского).

представлена сульфидными прожилками борнитового и борнит-халькопиритового состава в кварце и плагиоклазе (фиг. 4а). В объекте (2) ассоциация В1 проявлена также в кварц-хлоритовых прожилках околожилных амфиболитов, где сульфиды образуют сростания с хлоритом клинохлор-шамазитового состава (фиг. 4г). Ассоциация В2 характеризуется сростанием борнита с дигенитом (фиг. 4б) и обнаружена только в объекте (2). Дигенит образует вроски в борните и наружные каймы шириной до 0.5 мм вокруг него. В борните, халькопирите и дигените из ассоциаций В1 и В2 местами встречаются зерна микронной размерности селенидов и теллуридов свинца, серебра и палладия (фиг. 5). Помимо ассоциаций В1 и В2, на обоих объектах встречена ассоциация В3. Она характеризуется присутствием пирита в виде небольших зерен обломочной формы, а также пиритовыми включениями округлой или правильной кубической формы 0.01–4 мм в борните (фиг. 4в). Взаимоотношения между выделяемыми тремя ассоциациями борнита не были обнаружены. Повсеместно по сульфидам из представленных ассоциаций развивается гематит в виде удлиненных скелетных агрегатов вдоль трещин или в виде скоплений ромбовидных кристаллов размером от

нескольких мкм до 0.2 мм. По трещинам в борните развиваются халькозин и ковеллин (фиг. 4а, в). Наиболее интенсивно гематитизированы ассоциации В2 и В3.

В объекте (2) (остров Медянка) помимо борнитовых ассоциаций В1 и В2 обнаружены жилы мощностью до 30 см кварцевого состава с рассеянным ильменитом и прожилками халькопирита. Прожилки халькопирита имеют мощность до 1 см. Халькопирит содержит включения округлых зерен зигенита размером 20–50 мкм (фиг. 6а), а также микронные зерна теллуридов и селенидов серебра и свинца. В кварце наблюдаются цепочки включений хлораргирита размером до 30 мкм и микрокристаллических агрегатов акантита (фиг. 6б–г).

Борнит-содержащая ассоциация В4 выделяется нами в кварц-плагиоклазовых жилах на одном из безымянных островов в Медвежьей губе (объект 3 на фиг. 1). Особенность ассоциации В4 — обогащение марказитом. Сульфидная минерализация представлена гнездами размером до 2 см и прожилками мощностью до 1.5 см в кварце и плагиоклазе. Гнезда и прожилки сложены преимущественно агрегатом из мелких зерен марказита размером от первых микрон до 0.5 мм в матриксе халькопирита (фиг. 7а). Зерна марказита имеют



Фиг. 3. Строение карбонатно-силикатных жил: (а) — зональная кварц-плагиоклазовая жила с развитием наружной плагиоклазовой зоны; (б) — зональная кварц-плагиоклазовая жила с развитием наружных плагиоклазовых и осевой кварцевой зон; (в) — развитие ореолов амфибололизации по метабазитам вокруг карбонатно-силикатных жил; (г) — наложенная околожилная карбонатизация и хлоритизация.

неправильную форму “осколков”, которые выстраиваются в ориентированные цепочки (фиг. 7а). Более крупные срастания зерен пирита и марказита имеют размер до 2 мм (фиг. 7б). В таких срастаниях в марказите наблюдаются ламеллы халькопирита (фиг. 7в). По халькопириту основной массы развиваются прожилки борнита, переходящие в крупные участки с реликтовыми зернами марказита, макро- и микроламеллами халькопирита и крупными кристаллами пирита (фиг. 7г–е). Для борнита характерны микроламеллы халькопирита (фиг. 7д, е). По трещинам в борните развиваются халькозин, ковеллин и гематит-кварцевые прожилки (фиг. 7). В рассмотренной ассоциации последовательность образования минералов следующая: марказит, пирит → халькопирит → борнит, халькопирит → халькозин, ковеллин, гематит.

ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В КВАРЦЕ

В кварце из описанных выше сульфидных ассоциаций, а также в кварце из нерудной карбонатно-силикатной жилы, обнаружены флюидные включения размером более 10 мкм, пригодные для микротермометрических исследований. По фазовому составу при комнатной температуре флюидные включения подразделены на 3 типа (фиг. 8): (а) углекислотно-водно-солевые; (б) газовые, заполненные плотной углекислотой, иногда с небольшой каймой водного раствора, и (в) двух- или однофазовые газово-жидкие включения водно-солевых растворов. Включения типа (а) и (б) были обнаружены в карбонат-турмалин-кварцевой жиле без сульфидов на Андроновых островах (объект 4) и в кварцевой жиле с халькопиритом, акантитом и хлораргиритом на острове Медянка (объект 2). Углекислотные газовые вклю-

Таблица 1. Изученные объекты, минеральные ассоциации и типы флюидных включений в кварце

Объект изучения на фиг. 1	№ образца	Описание	Сульфидные ассоциации	Флюидные включения в кварце
1	М-50-1	Хлорит-плагиоклаз-кварцевая жила с сульфидными прожилками	Ассоциация В1: борнит, халькопирит, селениды и теллуриды Pb и Ag	—
	М-50-2, М-50-3		Ассоциация В3: борнит, пирит ± халькопирит	
2	К-38	Кварц-хлоритовые прожилки с сульфидами в околосильном эпидот-кварц-плагиоклазовом амфиболите	Ассоциация В1: борнит, халькопирит, селениды и теллуриды Pb и Ag	—
	К-39	Карбонат-биотит-кварц-плагиоклазовая жила	Ассоциация В1: борнит, халькопирит, хлорит	Включения типов (б) и (в)
	К-43	с сульфидными прожилками	Ассоциация В2: борнит, дигенит, селениды и теллуриды Pb, Ag и Pd	—
	М-12, М-15	Кварцевая жила с сульфидными прожилками	Халькопирит, зигенит, акантит(?), хлораргирит	Включения типов (а), (б) и (в)
3	М-9-1, М-9-2	Кварц-плагиоклазовая жила с гнездами и прожилками сульфидов	Ассоциация В4: Марказит, пирит, халькопирит, борнит	Включения типа (в)
4	С-28	Карбонат-турмалин-кварцевая жила	—	Включения типов (а), (б) и (в)

Примечание. Борнит-содержащие ассоциации обозначены номерами В1–В4. Описание типов флюидных включений см. текст.

чения (б) также встречаются в кварце из карбонатно-силикатной жилы объекта (2). Включения типа (в) встречаются как отдельно, так и вместе с остальными типами включений. Все изученные флюидные включения приурочены к залеченным трещинам, и большинство из них в соответствии с критериями Э. Реддера (Реддер, 1987) отнесены к вторичным и первично-вторичным флюидным включениям. Нередко встречаются ассоциации газовых включений и углекислотно-водных включений. Такие ассоциации могут захватываться на линии двухфазового равновесия, и температуры гомогенизации углекислотно-водных флюидных включений соответствуют температурам их захвата (Реддер, 1987).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Главные компоненты состава сульфидов

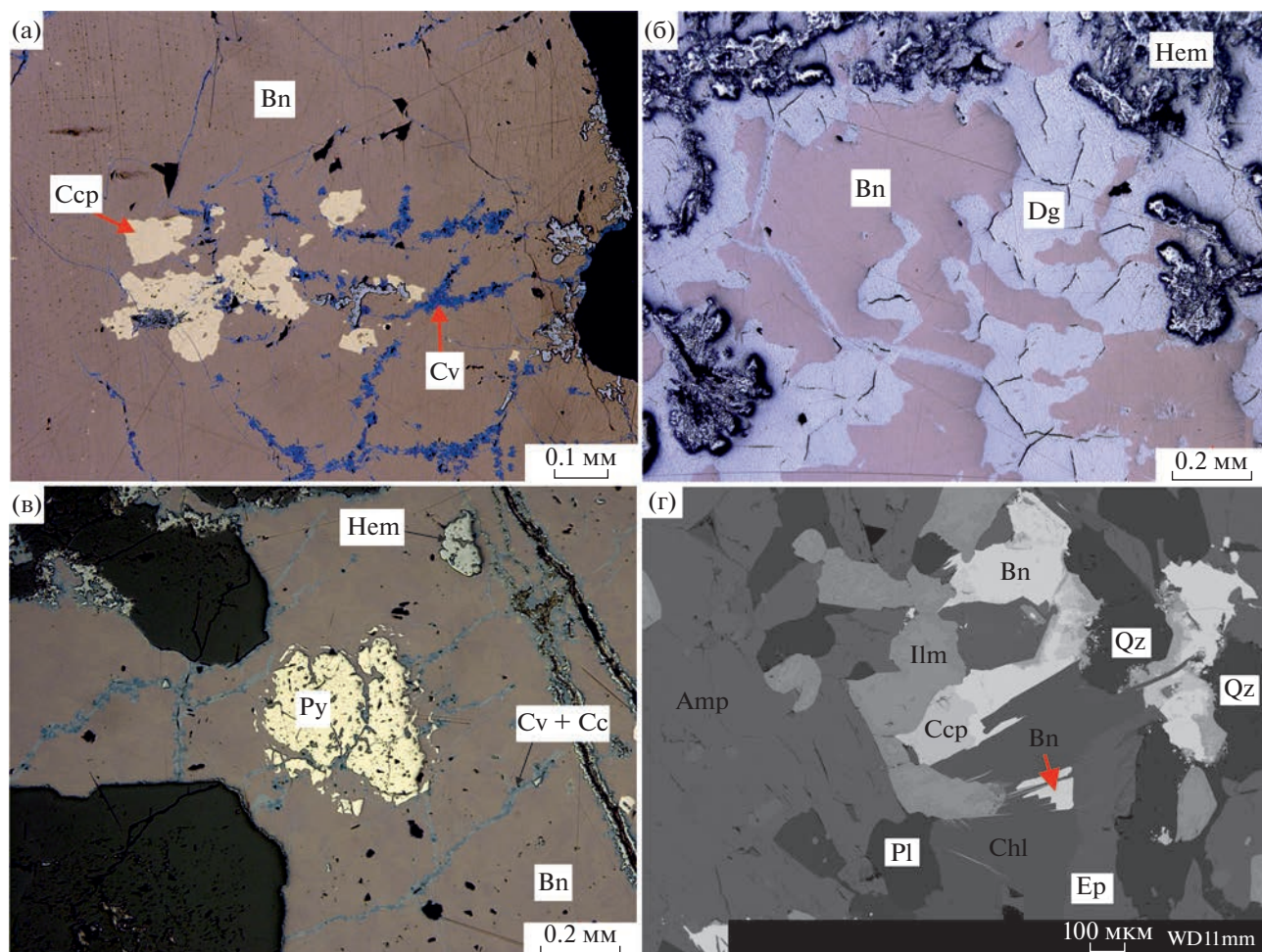
Анализы халькопирита, дигенита, пирита и марказита показывают состав близкий к CuFeS_2 , Cu_9S_5 и FeS_2 соответственно с учетом аналитической ошибки (см. формульные единицы в табл. 2). Зигенит и акантит, так же, как и микронные включения хлораргирита, селенидов теллуридов Pb, Ag и Pd, количественно не анализировались, а

диагностировались по спектрам ЭДС. Борнит обычно рассматривается как минерал постоянного состава в отношении главных элементов. Вместе с тем, для борнита известна ограниченная изоморфная примесь дигенита (Yund, Kullerud, 1966), а также предполагается борнит-халькопиритовый твердый раствор (Ciobanu et al, 2017).

Микрозондовые анализы в основном показывают отсутствие дигениновой составляющей в борните (табл. 3). Существенные отклонения соотношений S, Fe и Cu в анализах борнита наблюдаются в сторону халькопирита, что может быть частично связано с фазовой неоднородностью (см. обсуждение). Составы борнита, наиболее близкие к Cu_5FeS_4 , получены для ассоциаций В1–В3 (фиг. 9). Наибольшие отклонения анализов борнита от Cu_5FeS_4 наблюдаются в ассоциации В4, где отношения Cu/Fe и (Cu + Fe)/S достигают до 4.03 и 1.26 соответственно при наличии видимых микроламелей халькопирита (фиг. 7е).

Микропримеси в сульфидах

Новые данные, полученные методом LA-ICP-MS (табл. 3), показали, что борнит может содержать Ag от 10 до 675 ppm, Se от 17 до 867 ppm и Bi до 494 ppm. Кроме того, борнит содержит примеси As (12–112

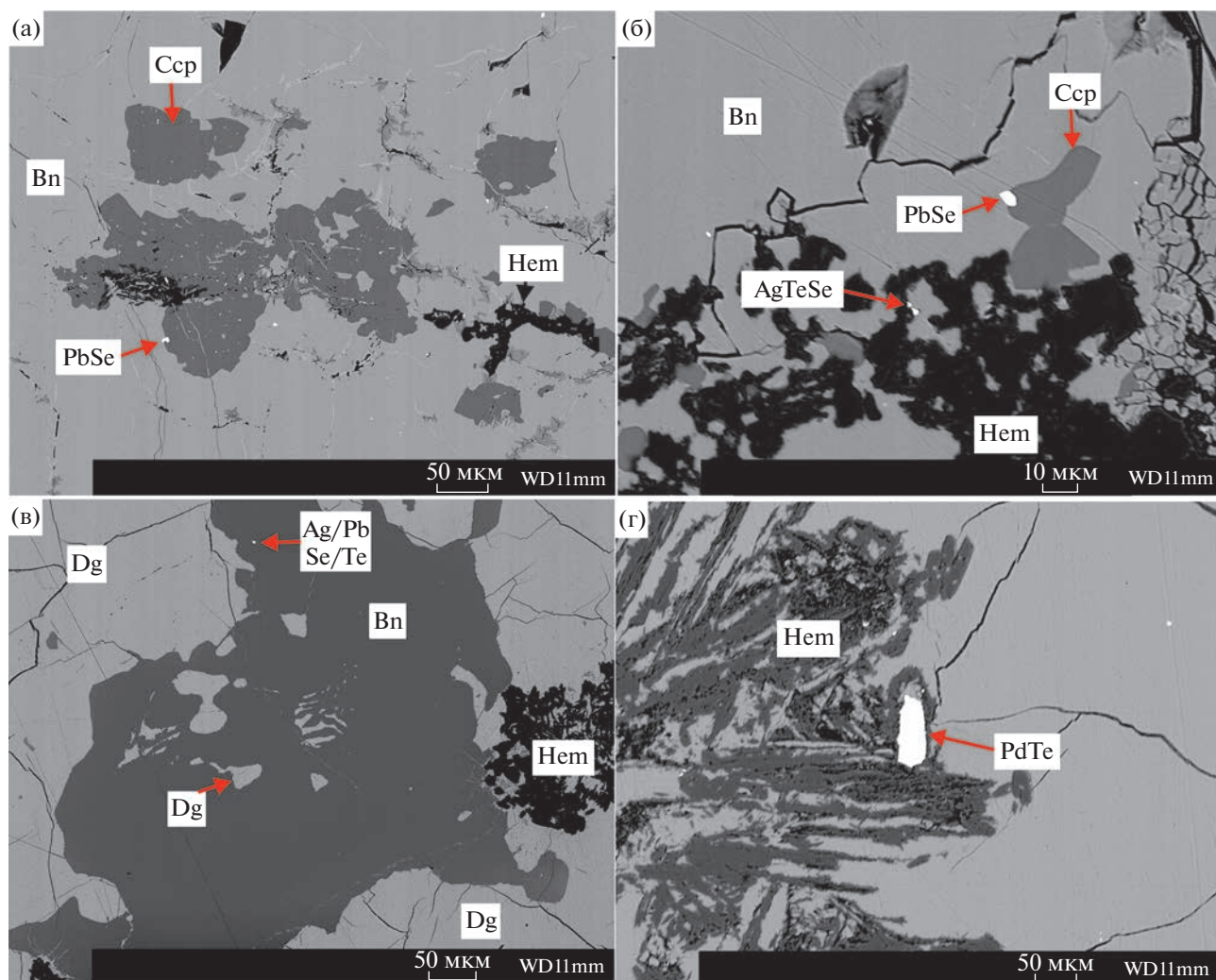


Фиг. 4. Сульфидные борнит-содержащие ассоциации жил и околожилных амфиболитов: (а) — борнит-халькопиритовая ассоциация В1 в карбонатно-силикатной жиле на северном берегу губы Кив, отраженный свет; (б) — борнит-дигенитовая ассоциация В2 в карбонатно-силикатной жиле на рудопоявлении на острове Медянка, отраженный свет; (в) — борнит-пиритовая ассоциация В3 в карбонатно-силикатной жиле на северном берегу губы Кив, отраженный свет; (г) ассоциация В1 в кварц-хлоритовых прожилках в околожилных амфиболитах из рудопоявления на острове Медянка, BSE изображение. Здесь и далее аббревиатуры минералов приведены по (Warr, 2021).

ppm), Те (до 42 ppm), Cd (до 340) и Pb (до 86 ppm). Выделенные ассоциации В1–В4 различаются по концентрациям Ag, Se и Bi в борните. На фиг. 10 показаны примеры графиков интенсивности анализируемых элементов от времени. Графики интенсивности для всех анализов LA-ICP-MS представлены в Приложении 1. Наибольшие концентрации Ag характерны для борнита из ассоциации В1 (объекты (1) и (2)): 157–675 ppm. Концентрации Bi и Se в борните В1 колеблются от 208 до 455 ppm и от 428 до 856 ppm соответственно. Борнит из ассоциации В2 имеет низкий уровень Ag (20–45 ppm). Особенностью борнита из ассоциации В2 являются сростания с дигенитом, о равновесии с которым свидетельствует преимущественное распределение Ag в дигените (табл. 3; 108–1004 ppm), а Bi — в борните (423–510 ppm) (Cook et al., 2011). Борнит из ассоциации В3 (объект 1) обеднен Ag (≤ 75 ppm) и Bi (≤ 1 ppm), содержит Se до 426 ppm. Борнит из ассо-

циации В4 (объект 3) тоже обеднен Ag (до 63 ppm) и содержит Bi до 130 ppm и Se до 116 ppm.

Характер графика зависимости интенсивности Ag от времени для анализов борнита обычно достаточно ровный и повторяет поведение макрокомпонентов (например, Cu), но иногда образует отдельные пики (“микроаномалии”) в ассоциациях В1 (фиг. 10б) и В2 (фиг. 10г). Такое поведение может означать, что Ag не только образует изоморфную примесь в борните, но и присутствует в виде микровключений собственных минеральных фаз (фиг. 5). Висмут ведет себя аналогично макрокомпонентам, т.е. без аномалий, что соответствует его изоморфному вхождению в твердый раствор борнита. Значения интенсивностей Se, Те и Pb в борните могут отличаться на несколько порядков и образовывать отдельные пики. Пики Se и Те совпадают с пиками Ag и/или Pb (фиг. 8), что согласуется с присутствием диагно-



Фиг. 5. Микронные включения селенидов и теллуридов Pb, Pd и Ag в сульфидных ассоциациях, BSE изображение: (а) – включения селенида Pb в борните и халькопирите из ассоциации B1 на северном берегу губы Кив; (б) – включения селенидов и теллуридов Pb и Ag в борните и халькопирите из ассоциации B1 на северном берегу губы Кив; (в) – включения селенидов и теллуридов Pb и Ag в борните из ассоциации B2 из рудопроявления острова Медянка; (г) – Включение теллурида Pd в дигените (ассоциация B2) из рудопроявления острова Медянка.

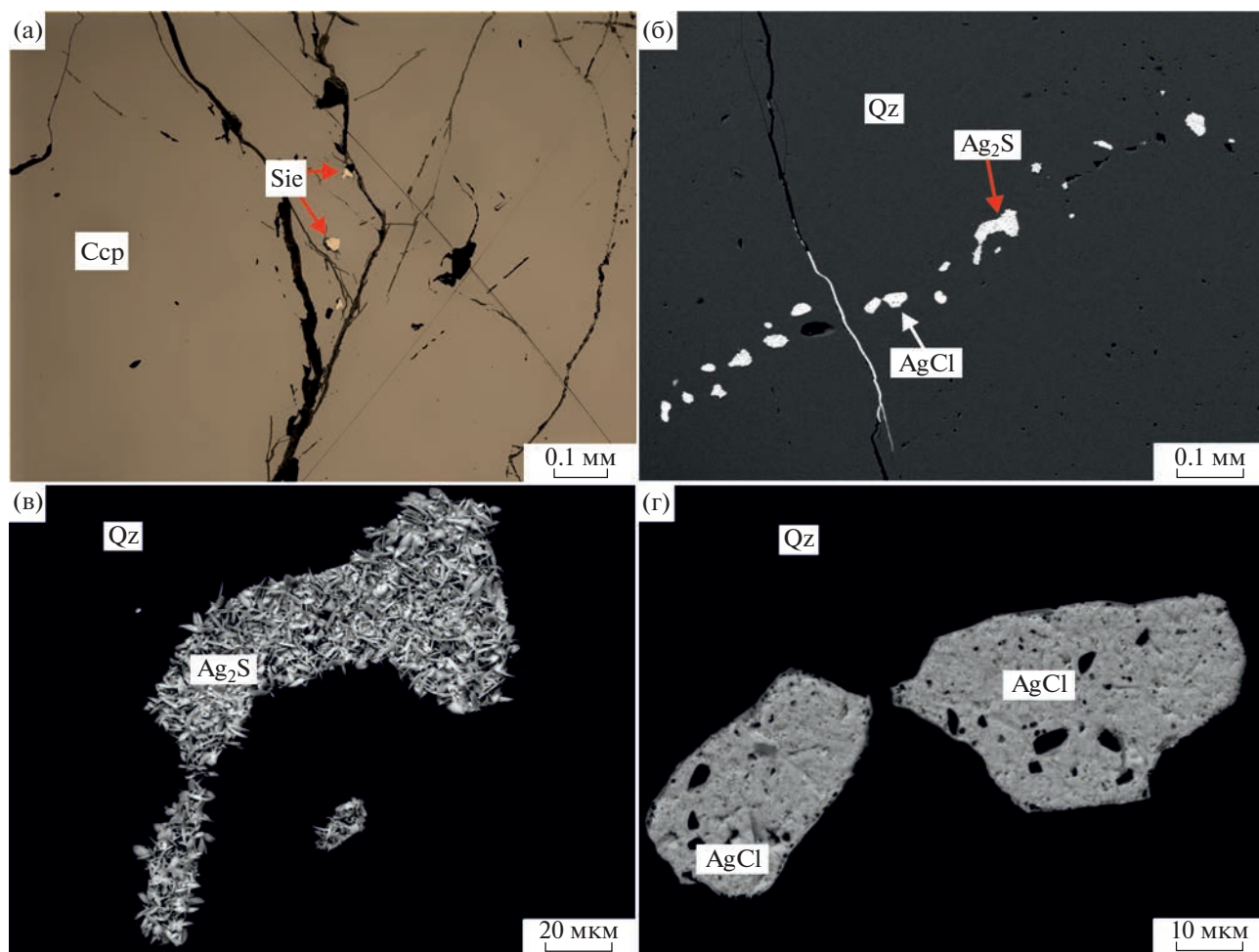
стированных микровключений селенидов и теллуридов Ag и Pb (фиг. 3).

Содержания Ag в халькопирите, пирите и марказите гораздо ниже, чем в борните и обычно не превышают 50 ppm (табл. 2). Однако в ассоциации B4 халькопирит, вмещающий зерна марказита, может содержать около 150 ppm Ag (фиг. 11). В дигените из ассоциации B2 содержание Ag варьирует от 108 до 1004 ppm. Se и Bi в дигените варьируют от 123 до 690 и от 5 до 10 ppm соответственно. В пирите содержание Se может достигать 532 ppm.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КВАРЦЕ

По данным изучения более 200 индивидуальных флюидных включений в кварце из разных

прожилков (табл. 4), температуры гомогенизации флюидных включений типа (а) (углекислотно-водных) в кварце из жилы без сульфидов изменяются в интервале 253–314°C (фиг. 12). Концентрация солей в этих углекислотно-водных флюидах составляет 18.9–21.9 мас. %-экв. NaCl (фиг. 12), концентрация углекислоты находилась в интервале 1.8–5.3 моль/кг р-ра, метана 0.01–0.3 моль/кг р-ра, а плотность флюида в интервале 1.03–1.14 г/см³. Во флюидных включениях типа (а) в кварце из жилы с халькопиритом, акантитом и хлораргиритом температура гомогенизации составляет 269°C (фиг. 12). Концентрация солей в этих углекислотно-водных включениях составляет 21.5 мас. %-экв. NaCl (фиг. 12). Концентрация углекислоты в соответствующем флюиде 3.7 моль/кг р-ра, а метана 0.06 моль/кг р-ра; плотность флюида 1.07 г/см³. Судя по величине температуры эвтектики (от –44



Фиг. 6. Сульфидная ассоциация в кварцевой жиле на острове Медянка: (а) — включения зингениита в халькопирите, отраженный свет; (б–г) — включения акантита (Ag_2S) и хлораргирита (AgCl) в кварце, BSE.

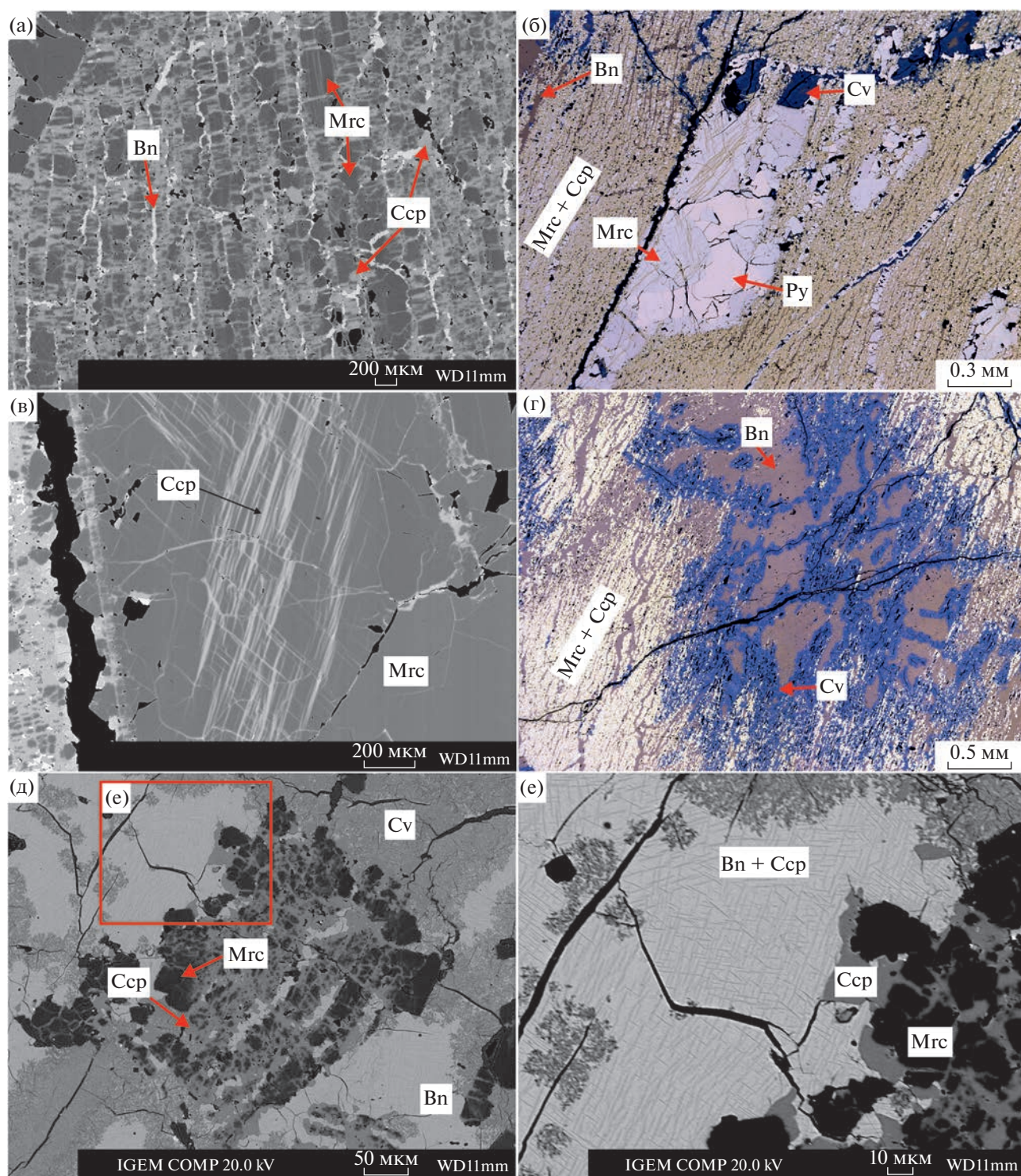
до -54°C), в углекислотно-водных минералообразующих флюидах среди солей преобладали хлориды Na, Ca и Mg.

Гомогенизация углекислоты во флюидных включениях типа (б) (существенно газовых), некоторые из которых сингенетичны включениям типа (а), происходит в жидкую фазу при температурах от $+19.8$ до -18.3°C . Плавление углекислоты в них наблюдается в интервале температур от -57.2 до -58.9°C , т.е. содержание примесей менее 5 мол. %. Температуры плавления ниже температуры плавления чистой углекислоты (-56.6°C) связаны с наличием в ней примесей метана, азота, сероводорода. Оценки плотности флюидов типа (б) находятся в интервале $0.78\text{--}1.02\text{ г/см}^3$.

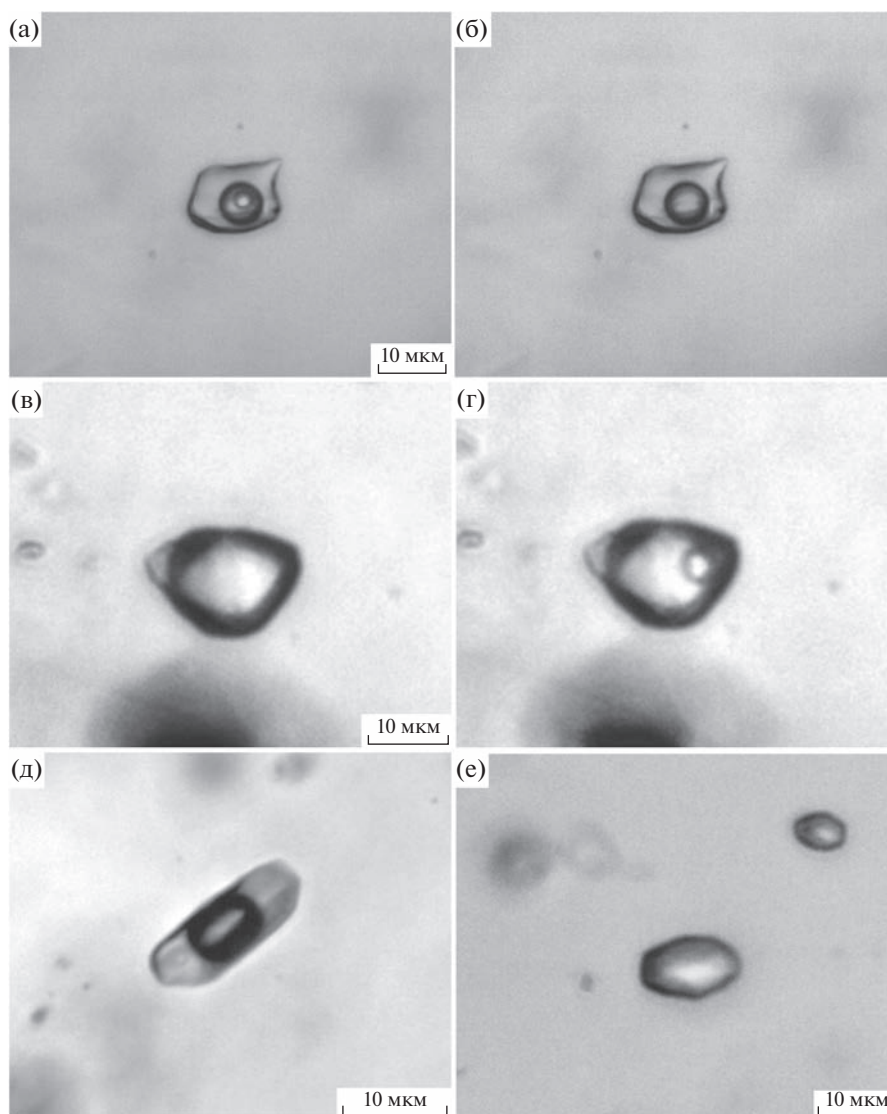
Для сосуществующих включений типов (а) и (б) давление флюида оценено методом пересечения изохор и изотерм (фиг. 12а). Поскольку в кварце из карбонатно-силикатной жилы с борнит-содержащей ассоциацией В1 (обр. К-39) были обнаружены только углекислотные газовые

включения типа (б), в качестве изотерм использовались оценки температур $270\text{--}310^\circ\text{C}$ по известным хлоритовым термометрам (Cathelineau, Nieva, 1985; Котельников и др., 2012; Bourdelle et al., 2013) для хлорита (табл. 5) в сростках с борнитом В1 (фиг. 4г). Соответствующие пересечения с изохорами дают значения $1.4\text{--}2.8$ кбар (фиг. 13а). В ассоциации с сульфидом серебра и хлораргиритом (обр. М-15) встречаются углекислотные включения типов (а) и (б), значения давлений которых соответствуют $2.25\text{--}2.75$ кбар при изотерме 269°C (фиг. 13а). Для карбонатно-силикатной жилы без сульфидов оценки давления варьируют от 1.1 до 1.8 кбар при $253\text{--}314^\circ\text{C}$ (фиг. 13а). Таким образом, полученные оценки давления для всего интервала плотностей углекислотного флюида и температур гомогенизации включений варьируют от 1.1 до 3.1 кбар при температурах от 253 до 314°C (желтый контур на фиг. 13а).

Водно-солевые включения типа (в) гомогенизируются при температурах от 25 (однофазовые при комнатной температуре) до 330°C (фиг. 12).



Фиг. 7. Сульфидная ассоциация В4 на безымянном острове в Медвежьей губе: (а) – зерна марказита в халькопиритовом матриксе, замещаемом борнитом, BSE-изображение; (б) – крупные кристаллы пирита и марказита, а также мелкие зерна марказита в халькопиритовом матриксе, замещаемом борнитом, отраженный свет; (в) – трещины в марказите, выполненные халькопиритом, BSE изображение; (г, д) – крупный участок борнита с реликтами марказита и халькопирита и поздним ковеллином (г – отраженный свет; д – BSE изображение); (е) – борнит с ламеллями халькопирита, BSE изображение.



Фиг. 8. Флюидные включения в кварце карбонатно-силикатных жил объектов 1–4: (а), (б) – углекислотно-водное ((а) при +25°C, (б) при +15°C); (в), (г) – газовое углекислотно-водное ((в) при +20°C, (г) при +10°C), (д) – двухфазовое водно-солевое, (е) – однофазовое водно-солевое.

Эти включения содержат водный раствор, в котором преобладают хлориды Na, Ca и Mg (температуры эвтектики меняются от -34 до -55°C) с концентрацией солей 4.9–22.9 мас. %-экв. NaCl (фиг. 12). Плотность водно-солевого флюида составляет $0.70\text{--}1.16\text{ г/см}^3$. При тех же условиях глубинности (примерно отвечающих 2 ± 1 кбар), что и для ассоциирующих включений типа (а) и (б), водно-солевые включения типа (в) в жилах с ассоциациями В1 и В4, а также в бессульфидной жиле могли быть захвачены при температурах от 50 до 350°C (фиг. 13б). В ассоциации с сульфидом серебра и хлораргиритом водно-солевые включения являются более высокотемпературными и при той же глубинности (2 ± 1 кбар) их температура захвата могла варьировать от 250 до 500°C (фиг. 13б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химическая неоднородность борнита

Главные компоненты

Анализ борнита в изученных нами ассоциациях могут заметно отклоняться от Cu_5FeS_4 в сторону халькопирита (фиг. 9). Это может быть обусловлено борнит-халькопиритовой смесимостью (Ciobanu et al, 2017) или наличием халькопиритовых ламеллей, образовавшихся в результате распада или замещения. Вместе с тем видимые ламелли микронной размерности и более крупные наблюдаются только в борните ассоциаций В3 и В4. Наибольшие отклонения от состава Cu_5FeS_4 проявлены в борните из ассоциации В4, где халькопиритовые ламелли наиболее обильны (фиг. 7е).

Таблица 2. Результаты микроанализов халькопирита, дигенита, пирита и марказита

Образец	М-50-1		М-9-1		К-43		М-50-2		М-50-3		М-9-1		М-9-2				
Минерал	Халькопирит				Дигенит				Пирит								Марказит
<i>n</i>	3		17		10		3		6		6		4		3		
Главные компоненты, мас. % ЕМРА)	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ	σ		
	30.78	0.21	29.92	0.26	0.17	0.22	46.18	0.08	44.62	1.43	46.48	0.16	45.32	0.32	43.40	0.61	
	35.44	0.13	35.15	0.14	21.57	0.07	53.35	0.41	53.06	0.15	53.44	0.11	53.35	0.11	53.02	0.35	
	34.26	0.06	35.13	0.47	77.70	0.31	0.06	0.01	0.16	0.14	0.07	0.05	0.17	0.10	1.07	0.55	
	—	—	—	—	—	—	0.02	0.01	0.85	1.12	0.04	0.03	0.04	0.07	1.89	0.45	
Сумма	100.48	0.23	100.21	0.29	99.45	0.26	99.66	0.42	99.28	0.22	100.04	0.19	98.91	0.30	99.50	0.32	
Формульные единицы																	
Fe	1.00	0.00	0.98	0.01	0.02	0.03	1.00	0.01	0.97	0.03	1.00	0.00	0.98	0.00	0.94	0.01	
S	2.01	0.00	2.01	0.01	4.96	0.02	2.00	0.01	2.00	0.00	2.00	0.00	2.01	0.00	2.00	0.00	
Cu	0.98	0.00	1.01	0.01	9.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	
Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	0.02	—	—	—	—	0.04	0.01	
Co	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	0.01	—	—	—	—	—	—	
Микрокомпоненты, ppm (LA ICP-MS)																	
Ag	60—66	4—150	108—1004	до 3	до 3	до 26	до 8	до 34—68									
Bi	25—80	8—220	5—10	—	до 8	до 5	до 4	5—13									
Se	407—740	64—68	123—690	340—532	301—524	до 126	58—139	6—84									
As	40—54	24—30	67—96	18—753	34—1032	27—123	54—430	60—186									
Te	до 42	—	до 40	до 39	4—11	—	—	—									
Cd	—	—	до 73	до 2	до 6	—	до 2	до 3									
Pb	676—1350	23—211	до 27	до 16	9—72	до 256	до 86	40—330									

Примечание. *n* – количество анализов ЕМРА; μ – среднее значение; σ – стандартное отклонение.

Таблица 3. Результаты анализов борнита

Образец	М-50-1														М-50-2			
Главные компоненты, мас. % (ЕМРА)																		
Fe	11.31	11.30	11.26	11.29	11.30	11.27	11.31	11.15	11.34	11.41	11.41	11.25	11.40	11.37	11.44	11.26		
S	26.07	25.96	26.39	25.73	25.81	25.57	25.87	25.77	25.51	25.76	25.66	25.79	25.61	25.72	25.48	25.69		
Cu	62.48	62.69	61.99	61.84	61.73	61.68	62.16	63.11	63.12	62.71	61.94	63.72	62.07	62.36	61.23	63.37		
Сумма	99.86	99.95	99.65	98.85	98.84	98.51	99.33	100.02	99.97	99.88	99.01	100.76	99.08	99.44	98.15	100.33		
Формульные единицы																		
Fe	1.01	1.01	1.01	0.51	0.61	0.72	0.82	1.00	1.02	1.02	1.03	1.00	1.03	1.02	1.04	1.01		
S	4.07	4.05	4.11	2.03	2.44	2.83	3.25	4.03	3.99	4.03	4.04	4.00	4.03	4.04	4.05	4.01		
Cu	4.92	4.94	4.88	2.46	2.95	3.45	3.94	4.97	4.99	4.95	4.92	4.99	4.93	4.94	4.91	4.99		
(Cu + Fe)/S	1.46	1.47	1.43	1.46	1.46	1.47	1.46	1.48	1.50	1.48	1.47	1.50	1.48	1.48	1.47	1.50		
Cu/Fe	4.85	4.88	4.84	4.81	4.80	4.81	4.83	4.98	4.89	4.83	4.77	4.98	4.78	4.82	4.70	4.95		
Микрокомпоненты, ppm (LA ICP-MS)																		
Ag	100—188 ppm						63—75 ppm											
Bi	220—243 ppm						до 1 ppm											
Se	428—616 ppm						157—307 ppm											
As	80—100 ppm						47—56 ppm											
Te	до 40 ppm						—											
Cd	—						—											
Pb	до 86 ppm						до 4 ppm											

Таблица 3. Продолжение

Образец	М-50-3														К-38									
Главные компоненты, мас. % (ЕМРА)																								
Fe	11.11	11.14	11.21	11.24	11.25	11.17	11.28	11.18	11.17	11.62	11.69	11.58	11.60	11.58	11.71	11.65	11.78	11.54	11.60					
S	25.47	25.71	25.69	25.82	25.78	25.84	25.78	25.83	25.80	26.10	26.20	26.40	26.16	26.08	26.02	25.75	26.11	25.89	25.96					
Cu	63.61	64.31	63.35	63.07	63.49	63.83	63.40	63.07	63.08	61.55	61.82	61.61	61.26	61.79	61.90	61.66	61.62	62.07	61.90					
Сумма	100.20	101.16	100.25	100.12	100.52	100.83	100.46	100.07	100.05	99.28	99.71	99.59	99.02	99.45	99.63	99.06	99.50	99.50	99.46					
Формульные единицы																								
Fe	1.00	0.99	1.00	1.01	1.00	0.99	1.01	1.00	1.00	1.05	1.05	1.04	1.05	1.04	1.05	1.05	1.06	1.04	1.04					
S	3.98	3.98	4.01	4.03	4.01	4.01	4.01	4.03	4.03	4.09	4.09	4.12	4.10	4.08	4.07	4.05	4.08	4.06	4.06					
Cu	5.02	5.03	4.99	4.97	4.98	5.00	4.98	4.97	4.97	4.87	4.87	4.85	4.85	4.88	4.88	4.90	4.86	4.91	4.89					
((Cu + Fe)/S	1.51	1.51	1.50	1.48	1.49	1.49	1.49	1.48	1.48	1.45	1.45	1.43	1.44	1.45	1.46	1.47	1.45	1.47	1.46					
Cu/Fe	5.03	5.07	4.96	4.93	4.96	5.02	4.94	4.96	4.96	4.65	4.65	4.68	4.64	4.69	4.65	4.65	4.60	4.73	4.69					
Микрокомпоненты, ppm (LA ICP-MS)																								
Ag	10–16ppm														280–675 ppm									
Bi	до 1 ppm														264–455 ppm									
Se	113–152 ppm														434–788 ppm									
As	74–91 ppm														463–1012 ppm									
Te	–														до 30 ppm									
Cd	–														–									
Pb	10–20 ppm														до 78 ppm									

Таблица 3. Продолжение

Образец	К-39												
Главные компоненты, мас. % (ЕМРА)													
Fe	11.14	10.97	11.07	11.17	11.25	10.93	11.66	11.34	11.61	11.46	11.38	11.09	
S	25.70	25.61	25.33	25.77	25.69	25.48	25.72	26.06	25.60	25.80	25.77	25.85	
Cu	63.55	62.72	63.13	63.88	63.10	63.47	62.21	61.84	61.96	62.42	62.02	62.24	
Сумма	100.40	99.30	99.53	100.81	100.03	99.88	99.58	99.24	99.17	99.68	99.17	99.18	
Формульные единицы													
Fe	1.00	0.99	1.00	1.00	1.01	0.98	1.05	1.02	1.05	1.03	1.03	1.00	
S	4.00	4.03	3.99	4.00	4.01	3.99	4.03	4.09	4.03	4.04	4.05	4.06	
Cu	5.00	4.98	5.01	5.00	4.98	5.02	4.92	4.89	4.92	4.93	4.92	4.94	
(Cu + Fe)/S	1.50	1.48	1.51	1.50	1.49	1.50	1.48	1.45	1.48	1.48	1.47	1.46	
Cu/Fe	5.01	5.02	5.01	5.03	4.93	5.11	4.69	4.79	4.69	4.79	4.79	4.93	
Микрокомпоненты, ppm (LA ICP-MS)													
Ag	236–150 ppm												
Bi	222–230 ppm												
Se	573–627 ppm												
As	106–112 ppm												
Te	до 30 ppm												
Cd	—												
Pb	до 2 ppm												

Таблица 3. Продолжение

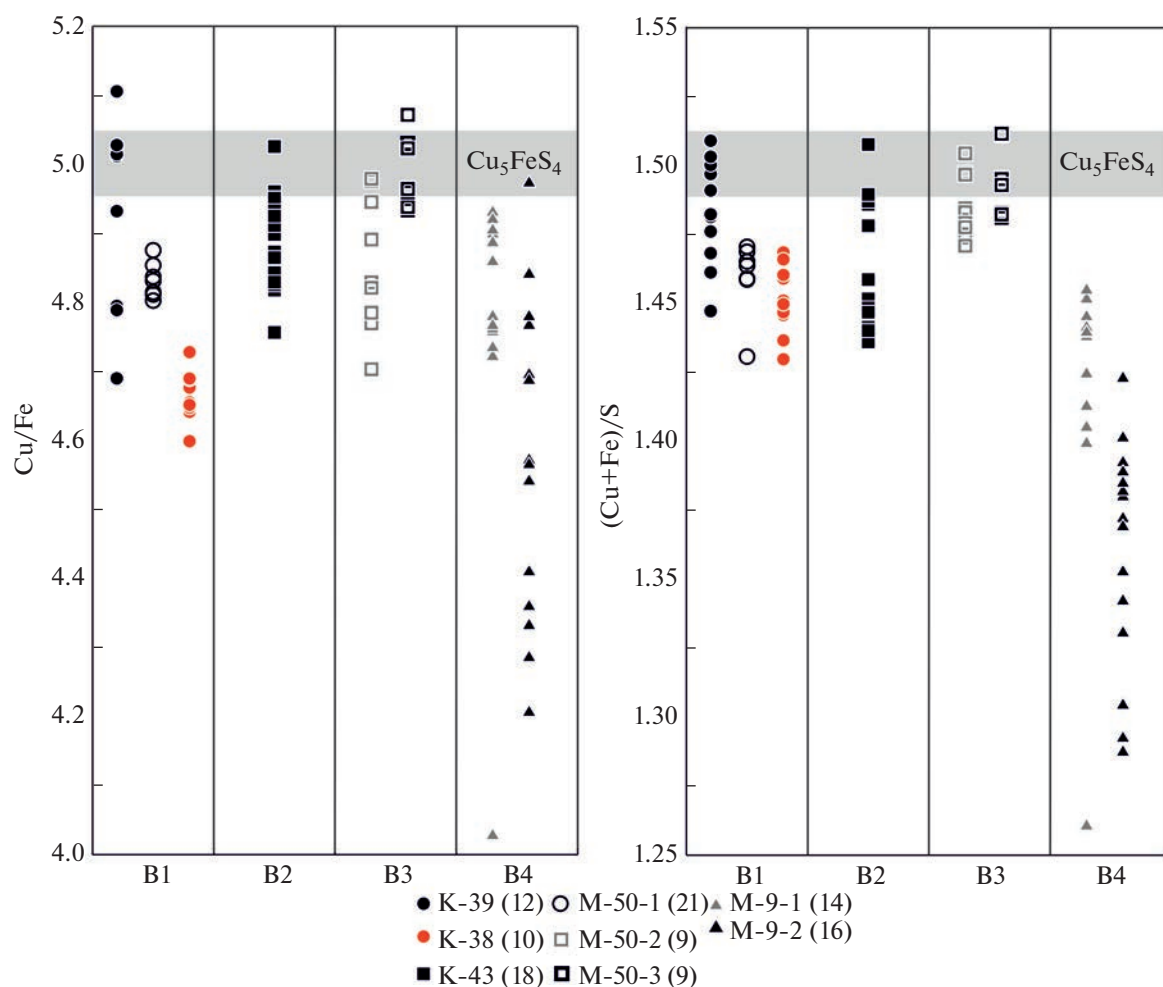
Образец	К-43												
Главные компоненты, мас. % (ЕМРА)													
Fe	10.97	11.31	11.07	11.28	11.16	11.30	11.29	11.13	11.09	11.34	11.03	11.25	
S	26.30	26.22	26.17	26.45	26.17	26.31	26.20	26.05	26.32	26.40	26.04	26.34	
Cu	62.73	62.00	62.45	62.52	62.58	62.01	62.24	62.60	62.49	62.76	62.16	62.70	
Сумма	99.99	99.53	99.69	100.25	99.91	99.62	99.73	99.78	99.90	100.49	99.23	100.29	
Формульные единицы													
Fe	0.98	1.01	0.99	1.00	1.00	1.01	1.01	1.00	0.99	1.01	0.99	1.00	
S	4.09	4.10	4.09	4.10	4.08	4.10	4.09	4.07	4.10	4.09	4.08	4.09	
Cu	4.93	4.89	4.92	4.89	4.92	4.88	4.90	4.93	4.91	4.90	4.92	4.91	
(Cu + Fe)/S	1.44	1.44	1.45	1.44	1.45	1.44	1.45	1.46	1.44	1.45	1.45	1.45	
Cu/Fe	5.03	4.82	4.96	4.87	4.93	4.83	4.84	4.94	4.95	4.86	4.95	4.90	
Микрокомпоненты, ppm (LA ICP-MS)													
Ag	20—45 ppm												
Bi	423—510 ppm												
Se	163—817 ppm												
As	100—110 ppm												
Te	до 17 ppm												
Cd	—												
Pb	до 7 ppm												

Таблица 3. Продолжение

Образец	М-9-1													
Главные компоненты, мас. % (ЕМРА)														
Fe	11.49	11.30	11.43	11.25	11.58	11.52	11.22	11.55	11.25	11.23	12.69	11.53	11.41	11.32
S	26.53	26.66	26.50	26.34	26.87	26.94	26.23	26.54	26.36	26.43	29.07	26.88	27.01	26.58
Cu	62.54	63.27	63.25	63.17	62.70	61.92	62.87	62.58	62.72	62.72	58.21	62.14	61.94	62.97
Сумма	100.56	101.25	101.20	100.76	101.15	100.38	100.32	100.66	100.33	100.39	100.00	100.55	100.36	100.87
Формульные единицы														
Fe	1.02	1.00	1.01	1.00	1.02	1.02	1.00	1.02	1.00	1.00	1.11	1.02	1.01	1.00
S	4.10	4.10	4.08	4.07	4.12	4.16	4.07	4.10	4.09	4.10	4.42	4.14	4.17	4.10
Cu	4.88	4.91	4.91	4.93	4.86	4.82	4.93	4.88	4.91	4.90	4.47	4.84	4.82	4.90
(Cu+Fe)/S	1.44	1.44	1.45	1.46	1.42	1.41	1.46	1.44	1.45	1.44	1.26	1.41	1.40	1.44
Cu/Fe	4.78	4.92	4.86	4.93	4.76	4.72	4.92	4.76	4.90	4.91	4.03	4.74	4.77	4.89
Микрокомпоненты, ppm (LA ICP-MS)														
Ag	20–42 ppm													
Bi	12–94 ppm													
Se	17–116 ppm													
As	26–82 ppm													
Te	–													
Cd	до 340 ppm													
Pb	до 30 ppm													

Таблица 3. Окончание

Образец	М-9-2													
	Главные компоненты, мас. % (ЕМРА)													
Fe	11.54	12.18	12.23	9.69	11.70	11.46	11.54	11.35	11.39	12.31	11.91	11.49	11.40	11.76
S	27.20	27.17	27.89	26.44	28.13	27.32	27.51	26.76	27.40	28.47	28.48	26.57	27.53	27.34
Cu	61.60	61.14	60.30	64.31	60.90	62.18	61.70	62.57	61.99	58.94	59.13	59.72	60.84	60.81
Сумма	100.35	100.53	100.41	100.46	100.76	100.99	100.76	100.69	100.80	99.73	99.53	97.78	99.77	99.92
Формульные единицы														
Fe	1.02	1.08	1.07	0.86	1.02	1.01	1.02	1.01	1.00	1.08	1.05	1.04	1.01	1.04
S	4.19	4.18	4.27	4.10	4.29	4.18	4.21	4.13	4.20	4.36	4.37	4.20	4.25	4.22
Cu	4.79	4.74	4.66	5.03	4.69	4.81	4.77	4.87	4.80	4.56	4.58	4.76	4.74	4.74
(Cu+Fe)/S	1.39	1.39	1.34	1.44	1.33	1.39	1.37	1.42	1.38	1.29	1.29	1.38	1.35	1.37
Cu/Fe	4.69	4.41	4.33	5.83	4.57	4.77	4.70	4.84	4.78	4.21	4.36	4.57	4.69	4.54
Микрокомпоненты, ppm (LA-ICP-MS)														
Ag	11–48 ppm													
Bi	88–130 ppm													
Se	55–92 ppm													
As	19–26 ppm													
Te	–													
Cd	–													
Pb	–													



Фиг. 9. Отношения $(\text{Cu} + \text{Fe})/\text{S}$ и Cu/Fe для выделяемых разновидностей борнита. Составы с существенным уменьшением $(\text{Cu} + \text{Fe})/\text{S}$ и Cu/Fe относительно Cu_5FeS_4 могут быть представлены криптоагрегатами борнит + халькопирит (см. раздел “Обсуждение результатов” в тексте). Серая область соответствует составу Cu_5FeS_4 в пределах аналитической погрешности. В условных обозначениях в скобках приведено количество анализов.

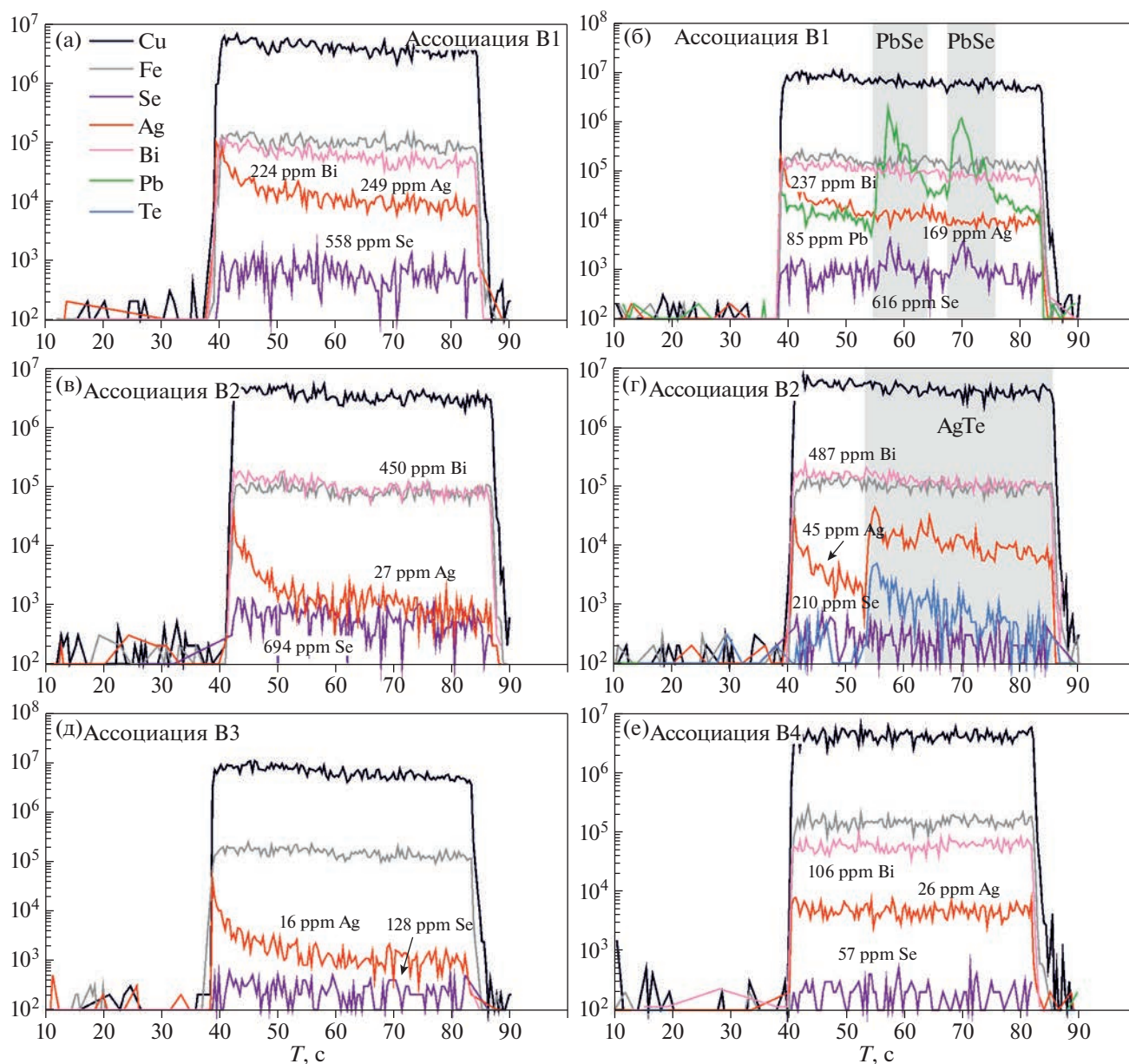
В ассоциации B1 видимых ламеллей халькопирита в борните не наблюдается, но систематически присутствуют более или менее изометричные включения халькопирита размером до 0.1 мкм (фиг. 4а). Наконец, в ассоциации B2 халькопирит не обнаружен ни в каком виде, однако существенное отклонение состава борнита от Cu_5FeS_4 в сторону халькопирита проявлено и в этом случае (фиг. 9).

Микрокомпоненты и геохимические особенности сульфидной минерализации

В изученных сульфидных ассоциациях главным концентратором Ag является борнит, содержащий до 675 ppm Ag (табл. 2 и 3), поскольку присутствующие дигенит (до 1000 ppm Ag), а также собственные минералы серебра (селениды, теллуриды, сульфиды и хлориды) по сравнению с

борнитом количественно незначительны. Содержание серебра в борните может служить косвенным признаком температурных условий в различных типах месторождений (Cook et al., 2011).

N.J. Cook и др. (2011) показали, что концентрации Ag и Bi в борните имеют хорошо выраженную положительную корреляцию, и, как правило, наибольшие концентрации этих элементов характерны для высокотемпературного гипогенного борнита ($>340^\circ\text{C}$), что, вероятно, связано с растворимостью упомянутых элементов в этом минерале. Однако в изученных нами ассоциациях насыщение борнита серебром (ассоциация борнита с сульфидом Ag) не наблюдается, собственные минералы серебра в борните — селениды и теллуриды. Какие-либо экспериментальные данные по пределам вхождения Ag в борнит в присутствии Se и Te до настоящего времени неизвестны. Борнит из ассоциации B1, по всей видимости, яв-

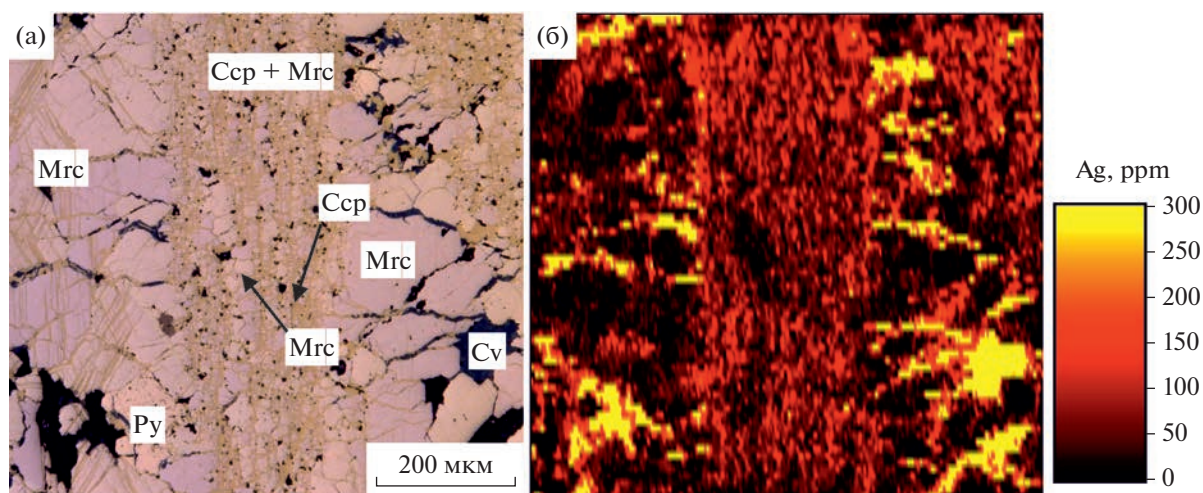


Фиг. 10. Примеры графиков интенсивности элементов от времени при анализе борнита методом LA-ICP-MS. (Результаты анализов см. в табл. 2, графики интенсивности для всех анализов LA-ICP-MS см. в электронном Приложении 1). (а) — борнит из ассоциации B1 без микровключений. (б) — борнит из ассоциации B1 с видимыми пиками Pb и Se, указывающими на наличие микровключений селенида свинца; (в) — борнит из ассоциации B2 без микровключений; (г) — борнит из ассоциации B2 с пиками Ag и Te, указывающими на наличие микровключений теллурида серебра; (д) — однородный борнит из ассоциации B3 без микровключений селенидов и теллуридов; (е) — однородный борнит из ассоциации B4 без микровключений селенидов и теллуридов.

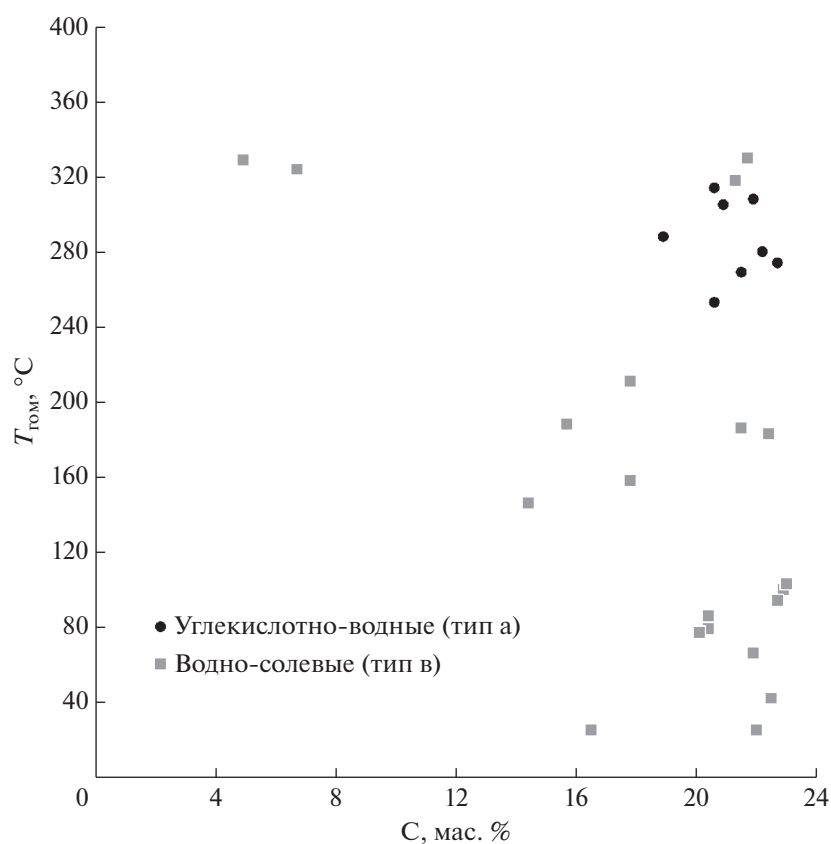
ляется наиболее высокотемпературным (по сравнению с другими изученными ассоциациями), поскольку имеет наибольшие концентрации Ag и Bi (табл. 3). В этой ассоциации состав борнита по примесям Ag, Bi и Se соответствует борниту низкотемпературных ассоциаций скарновых и эпитегральных месторождений (175–250°C) и, частично, высокотемпературному борниту из жильных месторождений (>340°C) (фиг. 14).

Состав флюидов и PT-условия

Ранее для изучаемых карбонатно-силикатных жил выделены две главные стадии развития (Волков, Козловский, 2023). Первая стадия — формирование кварц-плагиоклазовой ассоциации совместно с амфиболитовыми ореолами по метабазитам на контакте с жилами и гнейсами при температурах около 550–650°C и давлении 2.5–5 кбар. На второй стадии формировалась



Фиг. 11. Распределение серебра в ассоциации В4, обр. М-9-2: (а) — мелкие зерна марказита в халькопировом матриксе, а также крупные зерна пирита и марказита, отраженный свет; (б) — то же в виде карты распределения Ag.



Фиг. 12. Диаграмма “температура гомогенизации—концентрация солей” для флюидных включений типов (а) и (в).

кварц-карбонатная ассоциация ± биотит при температурах около 540°C и ниже с последующим развитием хлорит-кварц-карбонатных агрегатов и сульфидной минерализации как в жилах, так и в околожильных амфиболитовых ореолах при температурах 350–220°C. Полученные новые данные

по флюидным включениям показывают, что поздние хлорит-кварц-карбонатные ассоциации с сульфидами формировались при участии углекислотно-водного (типы включений “а” и “б”) и водно-солевого (тип включений “в”) флюидов. Захват углекислотных и углекислотно-водных вклю-

Таблица 4. Результаты термо- и криометрических исследований индивидуальных флюидных включений в кварце прожилков

Образец	Тип включений*	n	$T_{\text{том}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{эвт}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл. льда}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл. CO}_2}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{том CO}_2}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл. газгидр}}, ^\circ\text{C}$	С солей, мас. %-экв. NaCl (CaCl ₂)	$\text{C}_{\text{CO}_2}, \text{моль/кг р-ра}$	$\text{C}_{\text{CH}_4}, \text{моль/кг р-ра}$	d, г/см ³	P, бар
С-28-1	а	19	280	-52	-22.3	-58.3	28.3 Ж	-3.7	(22.2)	1.9	0.01	1.13	
	а	2	274	-51	-20.5	-57.7	27.4 Ж	-3.6	22.7	1.8	0.01	1.14	
	в	5	183	-55	-20.1				22.4			1.06	
	в	11	100	-50	-20.8				22.9			1.13	
С-28-2	а	5	314	-47	-17.5	-57.2	19.2 Ж	4.4	20.6	3.8	0.3	1.10	1170–1820
	а	3	308	-51	-19.4	-57.2	25.6 Ж	-1.1	21.9	5.3	0.2	1.03	
	а	5	305	-46	-18.2	-57.7	28.4 Ж	-2.2	20.9	2.4	0.3	1.10	
	а	5	288	-47	-15.4	-57.4	28.3 Ж	3.3	18.9	2.4	0.2	1.10	
	а	8	253	-44	-17.5	-57.8	27.6 Ж	4.1	20.6	1.9	0.14	1.13	
	б	2				-57.5	10.7 Ж					0.86	
	б	2				-57.5	13.2 Ж					0.84	
	б	3				-57.5	14.5 Ж					0.82	
	б	2				-57.2	19.8 Ж					0.78	
	в	4	86	-51	-17.3				20.4			1.12	
М-15	в	13	25	-49	-12.6				16.5			1.12	
	а	4	269	-54	-18.8	-57.8	27.5 Ж	-3.5	21.5	3.7	0.06	1.07	2090–2740
	б	6				-58.2	-18.3 Ж					1.02	
	б	6				-58.4	-7.4 Ж					0.97	
	б	5				-58.9	-6.5 Ж					0.97	
	б	7				-58.9	-2.3 Ж					0.94	
	в	3	330	-49	-19.0				21.7			0.90	
	в	6	329	-34	-3.0				4.9			0.70	
	в	4	324	-30	-4.2				6.7			0.74	
	в	3	318	-54	-18.4				21.3			0.91	
	в	5	186	-37	-18.7				21.5			1.05	

Таблица 4. Продолжение

Образец	Тип включений*	<i>n</i>	<i>T</i> _{том} , °С	<i>T</i> _{эвт} , °С	<i>T</i> _{пл. льда} , °С	<i>T</i> _{пл. CO₂} , °С	<i>T</i> _{том CO₂} , °С	<i>T</i> _{пл. газидр} , °С	С солей, мас. %- экв. NaCl (CaCl ₂)	<i>C</i> _{CO₂} , моль/ кг р-ра	<i>C</i> _{CH₄} , моль/ кг р-ра	<i>d</i> , г/см ³	<i>P</i> , бар
М-9	в	9	211	-44	-14.0				17.8			0.98	
	в	4	188	-44	-11.7				15.7			1.00	
	в	9	158	-47	-14.0				17.8			1.04	
	в	3	146	-44	-10.4				14.4			1.03	
	в	3	103	-54	-21.0				23.0			1.13	
	в	7	94	-55	-20.5				22.7			1.13	
	в	3	79	-38	-17.3				20.4			1.12	
	в	8	42	-55	-20.2				22.5			1.16	
К39	в	5	25	-55	-19.5				22.0			1.16	
	б	4				-57.3	-12.6 Ж					1.00	
	б	3				-57.5	-8.0 Ж					0.97	
	б	3				-57.5	-7.8 Ж					0.97	
	б	5				-57.5	-7.7 Ж					0.97	
	б	3				-57.5	-6.7 Ж					0.97	
	б	2				-57.3	16.5 Ж					0.81	
	в	4	77	-44	-16.8				20.1			1.12	
	в	5	66	-45	-19.3				21.9			1.14	

Примечание. а – углекислотно-водно-солевые; б – газозо-жидкие водно-солевые, Ж – в жидкой, *n* – количество включений. *T*_{том} – температура гомогенизации, *T*_{эвт} – температура эвктики, *T*_{пл} – температура плавления, *C* – солёность, *d* – плотность флюида.

Таблица 5. Результаты анализов хлорита и расчета температур

Образец	К-28				
Компоненты, мас. %					
SiO ₂	25.25	25.11	25.49	25.30	25.54
TiO ₂	0.08	0.05	0.09	0.08	0.08
Al ₂ O ₃	20.94	20.60	20.98	20.67	21.07
FeO	26.74	26.09	27.42	26.49	26.65
MnO	0.23	0.23	0.27	0.21	0.20
MgO	13.40	13.40	13.40	13.37	13.57
CaO	0.01	0.03	0.07	0.04	0.02
Na ₂ O	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03
K ₂ O	0.20	0.00	0.02	0.15	0.00
F	0.09	0.09	0.16	0.10	0.15
Сумма	86.94	85.62	87.91	86.43	87.31
Формульные единицы					
Si	2.71	2.73	2.71	2.73	2.73
Ti	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
Fe	2.40	2.37	2.44	2.39	2.38
Mn	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Mg	2.15	2.17	2.13	2.15	2.16
Ca	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
K	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
Al ^{IV}	1.29	1.27	1.29	1.27	1.27
Al ^{VI}	1.36	1.37	1.35	1.36	1.38
Оценки температур по хлоритовым геотермометрам					
T°С (Cathelineau, Nieva, 1985)	290	290	290	290	290
T°С (Котельников и др., 2012)	270	270	270	270	270
T°С (Bourdelle et al., 2013)	290	250	310	260	250

Примечание. Формулы рассчитаны на 14 O²⁻.

чений кварцем происходил преимущественно при температурах 253–314°C и давлениях 2 ± 1 кбар (фиг. 10а). Можно предполагать, что водно-солевые включения захватывались при этих же давлениях, но в более широком диапазоне температур (примерно 500–100°C; фиг. 13б). Нахождение в одних и тех же образцах углекислотных и водно-солевых включений в кварце, значительная соленость (18.9–22.7 мас. %-экв. NaCl) углекислотных включений, а также существенное перекрытие температурных условий для включений разных типов (фиг. 13) позволяют предполагать существование гетерогенного углекислотно-водно-солевого флюида, по крайней мере, в диапазоне температур 253–314°C. Флюидные включения с подобными свойствами встречаются в минералах пород низкой и средней степеней метаморфизма (Реддер, 1987), что подтверждает предположение о метаморфическом происхождении жилообразующих флюидов (Волков, Козловский, 2023).

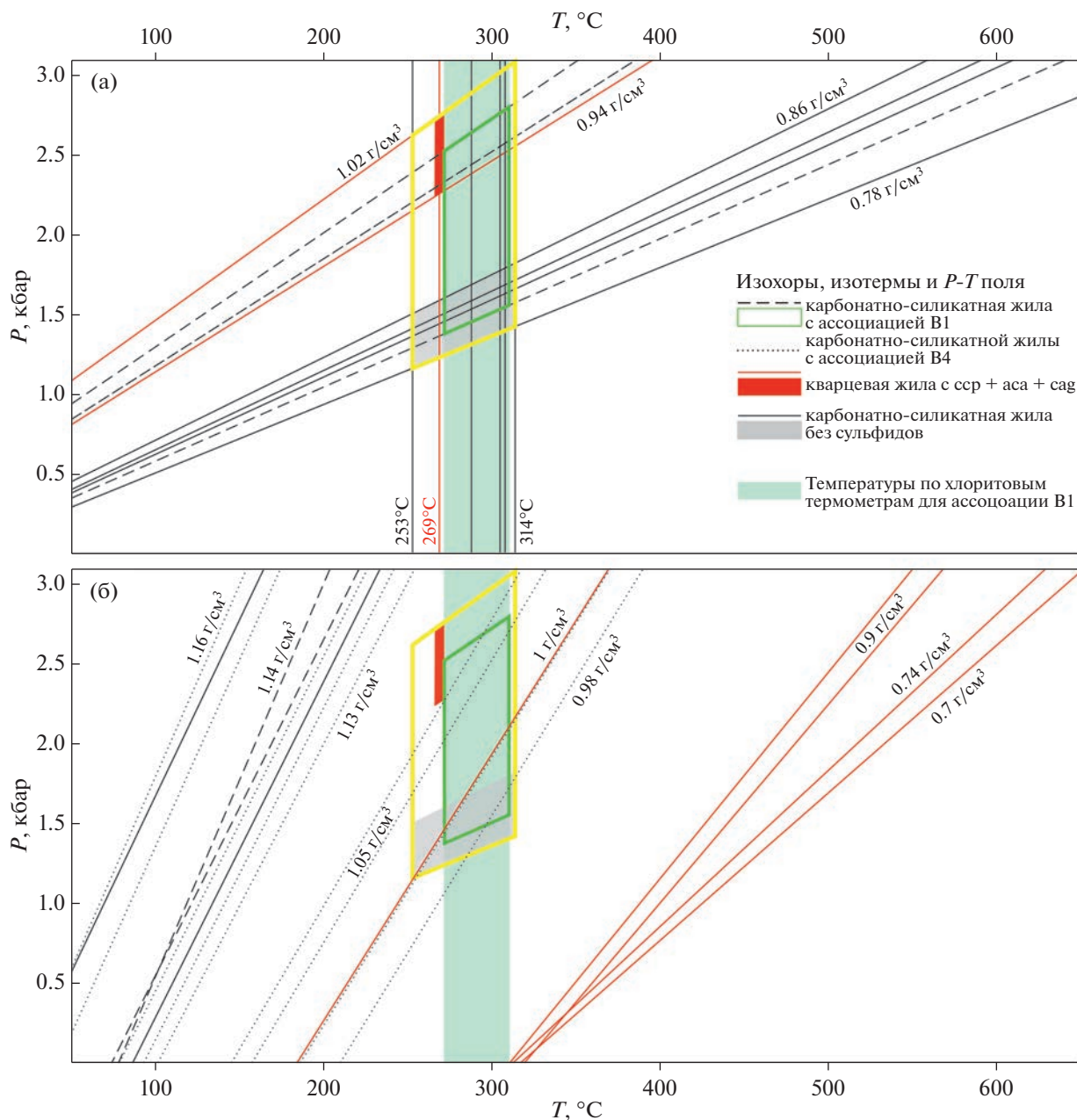
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. В ходе изучения минерального состава карбонатно-силикатных жил были выделены главные ассоциации сульфидных минералов: халькопирит-борнитовая ± хлорит ± селениды и теллуриды Pb и

Ag (ассоциация B1); дигенит-борнитовая ± селениды и теллуриды Pb, Ag и Pd (ассоциация B2); пирит-борнитовая ± халькопирит (ассоциация B3); марказит-пирит-борнит-халькопиритовая (ассоциация B4) и не содержащая борнит дигенит-халькопиритовая ассоциация ± акантит ± хлораргирит.

2. В ассоциации B1 борнит имеет наибольшие концентрации серебра (до 675 ppm) и по примесям Ag, Se и Bi наиболее близок к борниту из низкотемпературных эпитеpmальных, скарновых и, частично, высокотемпературных жильных месторождений. В целом, в изученных ассоциациях главным носителем серебра является борнит, тогда как дигенит, содержащий до 1000 ppm Ag, а также собственные минералы серебра (селениды, теллуриды, сульфиды и хлориды) количественно незначительны.

3. Сульфидные ассоциации вместе с кварцевыми и хлорит-кварцевыми прожилками формировались на поздних стадиях жилообразования при участии гетерогенного углекислотно-водно-солевого флюида. Углекислотно-водные флюидные включения захватывались жильным кварцем при температурах 253–314°C и давлениях 2 ± 1 кбар. Водно-солевые включения захватывались в более широком диапазоне температур 100–500°C. Флюиды с подобными свойствами характерны



Фиг. 13. Оценка давлений минералообразующих флюидов. Желтым контуром обозначено общее PT поле для углекислотных включений из всех ассоциаций.

для низкой и средней степеней метаморфизма. Наиболее высокотемпературные условия (до 500°C) обоснованы для кварцевых прожилков зигенит-халькопиритовой ассоциации с сульфидом серебра и хлораргиритом.

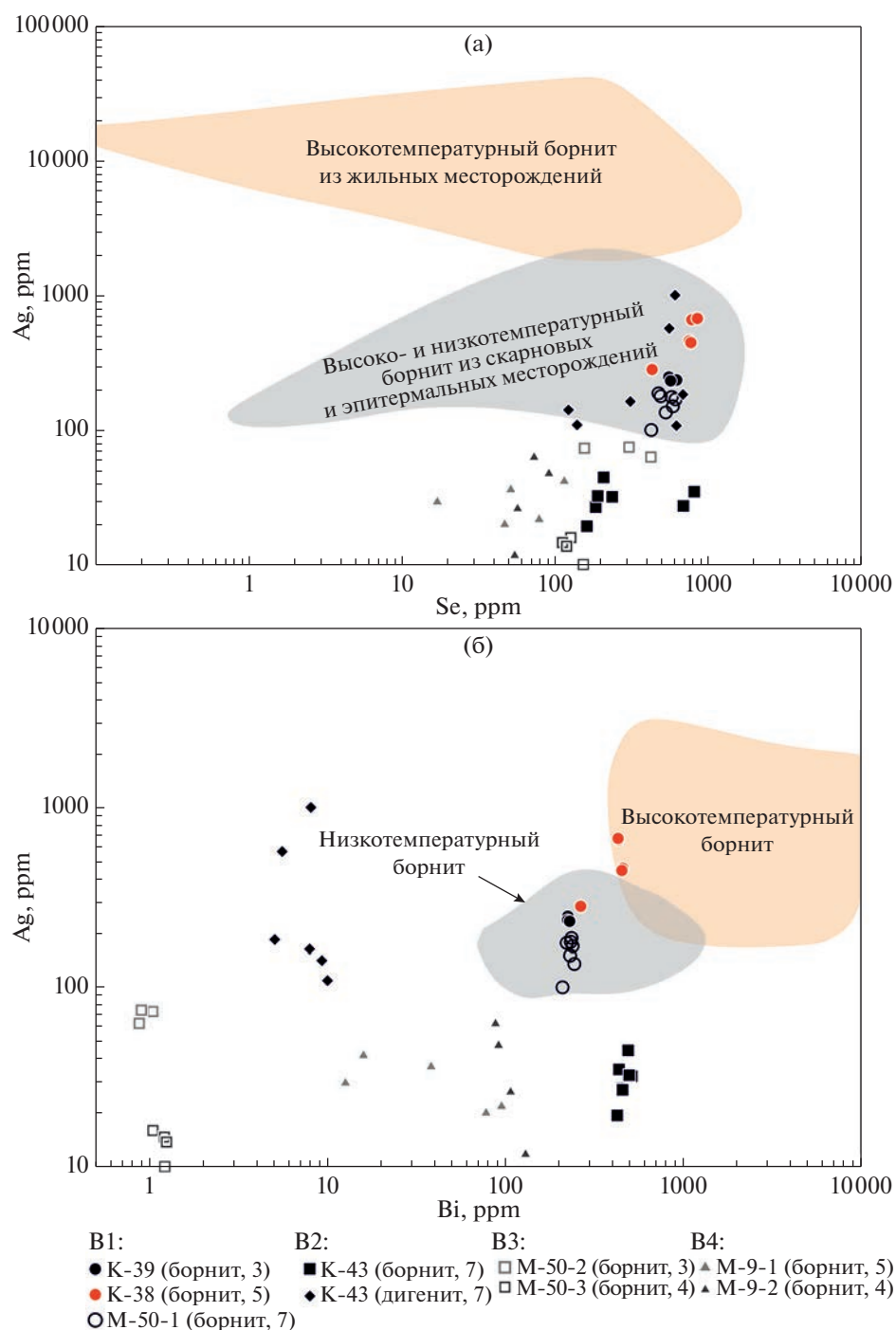
и Е.А. Миневриной (LA-ICP-MS). Авторы благодарят О.В. Каримову и Л.А. Левицкую (ИГЕМ РАН) за квалифицированную помощь в диагностике минералов. Авторы глубоко признательны И.В. Викентьеву и В.А. Коваленкеру за критический обзор и конструктивные замечания при подготовке рукописи.

БЛАГОДАРНОСТИ

Лабораторные исследования проведены при участии сотрудников ЦКП "ИГЕМ-Аналитика" С.Е. Борисовского и Е.В. Ковальчук (ЕМРА), В.Д. Абрамовой

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа проведена в рамках темы Государственного задания ИГЕМ РАН.



Фиг. 14. Графики корреляций (а) Ag–Se и (б) Ag–Bi для борнита и дигенита карбонатно-силикатных жил Лоухского района в сравнении с борнитом из других геологических объектов (выделенные области) (Cook et al., 2011). В условных обозначениях в скобках после названия минерала приведено количество анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Балаганский В.В. Главные этапы тектонического развития северо-востока Балтийского щита в палеопротерозое. Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. СПб.: ИГД РАН, 2002. 32 с.

Балаганский В.В., Глазнев В.Н., Осипенко Л.Г. Раннепротерозойская эволюция северо-востока Балтийского

щита: террейновый анализ // Геотектоника. 1998. № 2. С. 16–28.

Березин А.В., Скублов С.Г. Эклогитоподобные апогэбровые породы Керетского архипелага (о-ва Сидоров и Большая Илейка, Белое море): особенности состава, условия и возраст метаморфизма // Петрология. 2014. Т. 22. № 3. С. 265–286.
<https://doi.org/10.7868/S0869590314030030>

- Борисенко А.С. Изучение солевого состава газожидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1977. № 8. С. 16–27.
- Волков И.С., Козловский В.М. Стадийность и условия формирования карбонатно-силикатных жил и около-жильных ореолов в раннепротерозойских комплексах Беломорского подвижного пояса, Северная Карелия // Петрология. 2023. Т. 31. № 5.
- Глебовицкий В.А. Ранний докембрий Балтийского щита. СПб.: Наука, 2005. 711 с.
- Козловский В.М., Аранович Л.Я. Петрология и термобарометрия эколгитовых пород Красногубского дайкового поля, Беломорский подвижный пояс // Петрология. 2010. Т. 18. № 1 С. 29–52.
- Козловский В.М., Травин В.В., Саватенков В.М., Терентьева Л.Б., Сальникова, Е.Б., Курдюков Е.Б. Термобарометрия палеопротерозойских метаморфических событий центральной части Беломорского подвижного пояса, Северная Карелия // Петрология. 2020. Т. 28. № 2. С. 184–209.
<https://doi.org/10.31857/S0869590320010033>
- Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Шекина Т.И., Калинин Г.М. Минеральные геотермометры для низкотемпературных парагенезисов // Вестник ОНЗ РАН. 2012. Т. 4. № 9001.
https://doi.org/10.2205/2012NZ_ASEMPG
- Лебедев В.И. К минералогии кварцево-карбонатных жил северной Карелии // Известия Карело-финского филиала Академии Наук СССР. 1950. № 1. С. 3–36.
- Никитин Ю.В. Молибденитовое оруденение в жилах Северной Карелии. // Труды лаборатории геологии докембрия. Выпуск 9. М.–Л.: Изд.-во. АН СССР, 1960. С. 150–157.
- Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б. Геохимические особенности рудообразующих растворов Зыряновского колчеданно-полиметаллического месторождения (Рудный Алтай) // Геохимия. 1987. № 3. С. 375–386.
- Реддер Э. Флюидные включения в минералах. М.: Мир, 1987. Т. 1. 560 с.
- Слабунов А.И. Геология и геодинамика архейских подвижных поясов на примере Беломорской провинции Фенноскандинавского щита // Институт геологии КарНЦ РАН. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 2008. 296 с.
- Слабунов А.И., Балаганский В.В., Щипанский А.А. Мезоархей-палеопротерозойская эволюция земной коры Беломорской провинции Фенноскандинавского щита и тектоническая позиция эколгитов // Геология и геофизика. 2021. Т. 62. № 5. С. 650–677.
<https://doi.org/10.15372/GIG2021116>
- Смирнова В.С., Солодкая Р.И. Геологическая карта СССР масштаба 1 : 200000. Серия Карельская лист Q-36XVI. Об. Записка. М.: Госгеолтеиздат // Государственное научно-техническое издательство литературы по геологии и охране недр. Москва. 1960. 60 с.
- Степанов В.С. Основной магматизм докембрия западного Беломорья // Ленинград: Наука, 1981 г. 216 с.
- Степанова А.В., Степанов В.С., Ларионов А.Н., Азимов П.Я., Егорова С.В., Ларионова Ю.О. Габбро-анортозиты 2.5 млрд лет в Беломорской провинции Фенноскандинавского щита: петрология и тектоническая позиция // Петрология. 2017. Т. 25(6). С. 581–608.
<https://doi.org/10.7868/S0869590317060061>
- Шуркин К.А., Дук В.Л., Митрофанов Ф.П. Материалы к геологии и петрографии габбро-лабрадоритов архея Северной Карелии // Геология и абсолютный возраст докембрия Балтийского щита и Восточной Сибири. М. 1960. С. 120–149.
- Abedini A., Calagari A.A., Naseri H. Mineralization and REE geochemistry of hydrothermal quartz and calcite of the Helmesi vein-type copper deposit, NW Iran // Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie-Abhandlungen. 2016. С. 123–134.
<https://doi.org/10.1127/njgpa/2016/0591>
- Alm E., Broman C., Billström K., Sundblad K., Torssander P. Fluid characteristics and genesis of early Neoproterozoic orogenic gold-quartz veins in the Harnas area, southwestern Sweden // Econ. Geol. 2003. V. 98. № 7. P. 1311–1328.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.98.7.1311>
- Alm E., Sundblad K. Sveconorwegian polymetallic quartz veins in Sweden // Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte. 1994. V. 1994. № 1. P. 1–22.
- Bourdelle F., Parra T., Chopin C., Beyssac O. A new chlorite geothermometer for diagenetic to low-grade metamorphic conditions // Contrib. Mineral. Petrol. 2013. V. 165. № 4.
<https://doi.org/10.1007/s00410-012-0832-7>
- Brown P. FLINCOR: a computer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data // Amer. Mineralogist. 1989. V. 74. P. 1390–1393.
- Cathelineau M., Nieva D. A chlorite solid solution geothermometer the Los Azufres (Mexico) geothermal system // Contrib. Mineral. Petrol. 1985. V. 91. № 3. P. 235–244.
- Ciobanu C.L., Cook N.J., Ehrig K. Ore minerals down to the nanoscale: Cu-(Fe)-sulphides from the iron oxide copper gold deposit at Olympic Dam, South Australia // Ore Geol. Rev. 2017. V. 81. P. 1218–1235.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.08.015>
- Cook N.J., Ciobanu C.L., Danyushevsky L.V., Gilbert S. Minor and trace elements in bornite and associated Cu-(Fe)-sulphides: A LA-ICP-MS study bornite mineral chemistry // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. V. 75. № 21. P. 6473–6496.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.08.021>
- Loidolt L.H. Quartz-feldspar-carbonate bodies of the Carrizo Mountains, Texas. The University of Arizona, 1970. 126 p.
- Paton C., Hellstorm J., Paul B., Woodhead J., Hergt J. Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data // J. Analytical Atomic Spectrometry. 2011. V. 26. № 12. P. 2508–2518.
- Raj R.M., Kumar S.N. Characterisation of selected sulphides associated with the granitic pegmatites of Nagamalai Pudukkottai area, Madurai District, Tamil Nadu, India // J. Applied Geochem. 2015. V. 17. № 4. P. 444–450.
- Raj R.M., Kumar S.N. Geothermobarometry of granitic pegmatites of Nagamalai-Pudukkottai area, Madurai Block, South India // Earth Sci. India. 2018. V. 11. P. 168–182.
- Sankar D.B., Prasad K.S.S. Petrology of Garimanipenta (copper mineralisation area), Nellore District, Andhra Pradesh, south India – A case study // Int. J. Sci. Environment and Technology. 2012. V. 1. № 4. P. 247–259.
- Sillitoe, R.H. Copper provinces // Society of Economic Geologists Special Publication 16, 2012. P. 1–18.
<https://doi.org/10.5382/SP.16.01>
- So C.S., Chi S.J., Shelton K.L., Skinner B.J. Copper-bearing hydrothermal vein deposits in the Gyeongsang basin, Republic of Korea // Econ. Geol. 1985. V. 80. №. 1. P. 43–56.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.80.1.43>
- Stepanova A.V., Stepanov V.S., Larionov A.N., Salnikova E.B., Samsonov A.V., Azimov P., Egorova S.V., Babarina I.I., Larionova Y.O., Sukhanova M.A., Kervinen A.V., Maksimov O.A. Relicts of paleoproterozoic LIPs in the Belomorian Province, eastern Fennoscandian Shield: barcode reconstruction for a deeply eroded collisional orogen // Geol. Soc. London. Spec. Publ. 2022. V. 518. № 1. P. 101–128.
<https://doi.org/10.1144/SP518-2021-30>
- Warr L.N. IMA–CNMNC approved mineral symbols // Mineral. Mag. 2021. V. 85. № 3. P. 291–320.
<https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>
- Yund R.A., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu–Fe–S system // J. Petrology. 1966. V. 7. № 3. P. 454–488.
<https://doi.org/10.1093/petrology/7.3.454>

УДК 553.493.67:553.81(571.56)

РУДОПРОЯВЛЕНИЯ СКАНДИЯ В ДРЕВНЕЙ КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ В НАКЫНСКОМ КИМБЕРЛИТОВОМ ПОЛЕ ЯКУТИИ

© 2023 г. П. А. Игнатов^а, *, Р. У. Еременко^а, **, А. В. Толстов^б, ***, И. М. Овчинников^с

^аРоссийский государственный геологоразведочный университет им. Серго Орджоникидзе, Москва, Россия

^бИнститут геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, пр. Ленина, 39, Якутск, 677000 Россия

^сАкционерная компания «АЛРОСА» (ПАО), Мирный, Россия

*E-mail: petrignatov@gmail.com

**E-mail: eremenko-ruslan@mail.ru

***E-mail: tols61@mail.ru

Поступила в редакцию 26.02.2023 г.

После доработки 10.05.2023 г.

Принята к публикации 13.05.2023 г.

В Мало-Ботуобинском, Средне-Мархинском и Ыгыаттинском алмазоносных районах Западно-Якутской кимберлитовой провинции выявлены предпосылки и признаки скандиевых месторождений в древних корах выветривания, залегающих на породах нижнего палеозоя и связанных с зонами древнего пластового и грунтового окисления. По данным рентгенофлуоресцентных и ICP MS анализов, в Накынском кимберлитовом поле Средне-Мархинского алмазоносного района установлены перспективные рудопоявления и концентрационные ореолы скандия в глинистых отложениях переотложенных кор выветривания дяхтарской свиты поздне триасово-раннеюрского возраста. Они приурочены к эрозионной поверхности нижнепалеозойских карбонатных пород и прорывающих их среднепалеозойских траппов, монзонит-порфиров и кимберлитов; сверху перекрыты осадочным чехлом юрских терригенных отложений. Концентрационные аномалии скандия в глинах дяхтарской свиты локализованы преимущественно в делювиальных глинистых отложениях палеоводоразделов и тяготеют к узлам пересечения тектонических нарушений. Глубина их залегания не превышает 100 м, что вполне благоприятно для добычи скандия способом скважинного подземного выщелачивания. На одном из участков выявлены концентрации скандия до 262 г/т в поздне триасовой коре выветривания, включающие материал из дайки среднепалеозойского габбро, а также перекрывающих делювиальных глин дяхтарской свиты с максимумом 462 г/т.

Ключевые слова: алмазоносные районы, базиты, зоны пластового окисления, кимберлиты, коры выветривания, месторождения, прогнозирование, рудопоявления, скандий, Якутия

DOI: 10.31857/S0016777023060059, **EDN:** SGTPMR

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время скандий является одним из самых дорогих и востребованных в современном производстве редких элементов. Его использование, очевидно, в ближайшие десятилетия будет неуклонно возрастать ввиду его востребованности в атомной, водородной и солнечной энергетике, производстве специальных прочных легких сплавов и керамики, самолетов, ракет, военной техники, электроники, лазерной техники, твердотопливных элементов. Высокая цена его, превышающая 1000 долл. США за 1 кг Sc_2O_3 , определяется сложным процессом аффинажа и малотоннажным производством. Ранее авторами обоснована принципиальная вероятность обнаружения скандиевых месторождений в алмазоносных районах Западной Якутии (Игнатов и др., 2022). В данной

статье показана возможность попутного вовлечения в промышленное освоение проявлений скандия в непосредственной близости от объектов алмазодобычи в Западной Якутии.

Скандий – типичный рассеянный элемент; он извлекается попутно при добыче руд вольфрама, олова, кобальта, никеля, редких земель и урана, однако он может быть и главным компонентом руд, как, например, это имеет место в латеритах по ультрабазитам (Wang et al., 2021). Предпосылками наличия скандиевых месторождений в алмазоносных районах Якутии являются (Игнатов и др., 2022):

– широкое распространение потенциальных коренных источников скандия как базитофильного элемента среднепалеозойских и мезозойских траппов, а также монзонитов, кимберлитов и карбонатитов;

— широкое распространение кор выветривания позднедевонско-раннекаменноугольного и поздне-триасово-раннеюрского возраста (Зинчук, 1994);

— интенсивная миграция скандия при развитии древнего грунтового и пластового окисления и его осаждение на щелочном и сорбционном барьерах в глинах отмеченных кор выветривания.

Вовлечению в эксплуатацию прогнозируемых месторождений благоприятствует возможность отработки скандиевых руд способом скважинного подземного сернокислотного выщелачивания, опыт которого имеется при добыче урановых руд в многолетнемерзлых породах (Добыча урана ..., 2022).

Эффективность поисковых работ на скандий в Западной Якутии обусловлена хорошей изученностью районов бурением на глубину до 100 м, что связано с проведением поисковых работ на алмазы с бурением колонковых скважин.

Ниже приведены данные по перспективным рудопоявлениям скандия в Накынском кимберлитовом поле Среднемархинского района Якутии. Здесь уже более двадцати лет с 2000 г. ведется разработка коренных и россыпных месторождений алмазов (Граханов, 2010; Проценко, 2020). Срок освоения алмазных месторождений открытым способом охватывает 30–60 лет. Время на поиски, оценку и разведку месторождений твердых полезных ископаемых оценивается от 5 до 15 лет. Следовательно, к периоду окончания эффективной карьерной добычи месторождений алмазов в Накынском поле будет целесообразно иметь подготовленные к освоению запасы нового для региона вида ценного минерального сырья — скандия.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Накынское кимберлитовое поле расположено в Среднемархинском районе Якутской алмазодобывающей провинции и вместе с другими полями локализовано внутри Вилюйско-Мархинской зоны разломов глубокого заложения северо-восточного простирания (фиг. 1). Среднепалеозойские силлы и дайки траппов, эруптивные брекчии базитов, монцонит-порфиры и позднедевонско-каменноугольные кимберлиты прорывают нижнепалеозойский терригенно-карбонатный платформенный чехол.

Выше эти образования фрагментарно перекрыты средне-позднетриасовыми корами выветривания; карбонатно-глинистыми отложениями дяхтарской свиты поздне-триасово-раннеюрского возраста, сложенными материалом переотложенных кор выветривания. Они представлены делювиальными, карстовыми, пролювиальными, аллювиальными и озерными отложениями (Граханов, 2010; Никулин, Савко, 2009). Выше

залегают повсеместно распространенные юрские мелководно-морские отложения (фиг. 2).

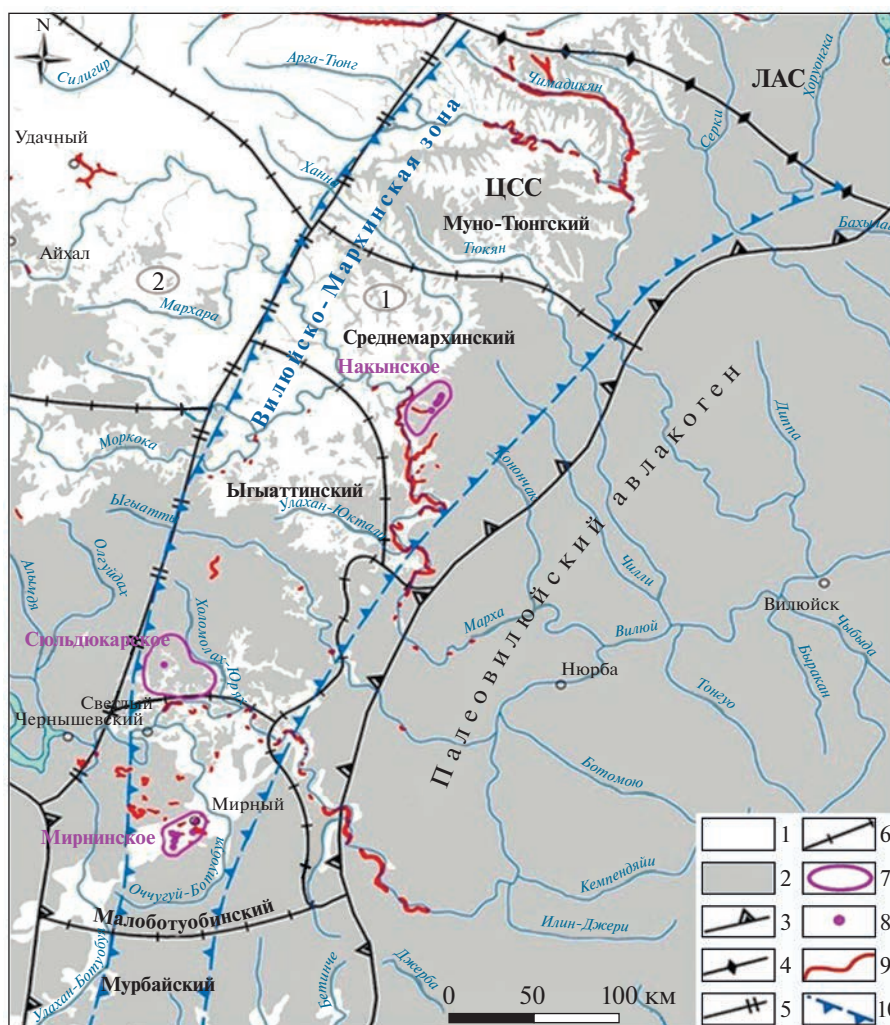
В Накынском поле находятся крупные россыпные и коренные месторождения алмазов: россыпь Нюрбинская, кимберлитовые трубки Ботуобинская, Нюрбинская и Майская. Здесь более 20 лет ведется эффективная добыча алмазов открытым способом. Центральная часть поля хорошо оправажена бурением, пройдено много разведочных и оценочных вертикальных и наклонных скважин при весьма высоком выходе керна практически во всех скважинах. На флангах поля поисковая сеть существенно разрежена и может быть представлена единичными скважинами.

По многим скважинам проведено штучное литогеохимическое опробование с целью возможного выявления маломощных проявлений кимберлитов или минералов-индикаторов кимберлитов. Создана обширная аналитическая база в виде результатов корректных рентгенофлуоресцентных определений, включающая более 46 тысяч анализов. Опробованию подвергались все элементы стратиграфического разреза: кембрийские и ордовикские терригенно-карбонатные породы, среднепалеозойские силлы, дайки и эруптивные брекчии базитов, монцонит-порфиры и кимберлиты; образования доюрской коры выветривания, отложения дяхтарской свиты поздне-триасово-раннеюрского возраста, перекрывающие мелководно-морские отложения юры. Эти данные обработаны статистически. Выполнен историко-геологический анализ с целью прогноза месторождений скандия, связанных с древними корами выветривания.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Известно, что содержания скандия в качестве попутного компонента в рудах других металлов колеблются от 41 до 100 г/т и более (Wang et al., 2021; Williams-Jones, Vasyukov, 2018). На гигантском редкометальном месторождении Томтор, в карбонатах и развитых по ним корам выветривания, средние содержания скандия составляют 200 г/т, в промышленных рудах — 500 г/т (Быховский и др., 2016; Lapin and at., 2016; Толстов и др., 2015). В этой связи за условное минимально-промышленное содержание скандия можно принять величину $C_{sc} = 100$ г/т при кларке в глинистых породах 12 г/т и базитах — 24 г/т.

В Накынском кимберлитовом поле проанализировано распределение скандия и ряда других элементов по 46763 рентгенофлуоресцентным анализам (РФА). Из них в 48 пробах содержание скандия превысило 100 г/т, в том числе в карбонатных породах нижнего палеозоя 8 проб, в триасовых корам выветривания — 5 и в породах дяхтарской свиты — 27. Высокие содержания скандия по результатам ICP MS анализов определены



Фиг. 1. Обзорная схема Вилюйско-Мархинской зоны с элементами минерагенического районирования (Проценко, 2020). 1–2 – типы поисковых площадей: 1 – открытые для поисков, 2 – закрытые для поисков; 3–7 – границы разно-ранговых алмазоносных таксонов: 3 – Якутской алмазоносной провинции, 4 – субпровинций (ЦСС – Центрально-Сибирская, ЛАС – Лено-Анабарская), 5 – алмазоносных областей (1 – Вилюйско-Мархинская, 2 – Верхневилюйская), 6 – алмазоносных районов (и их названия), 7 – продуктивных кимберлитовых полей (и их названия); 8 – алмазоносные кимберлиты; 9 – россыпи и россыпепооявления алмазов; 10 – Вилюйско-Мархинская зона разломов.

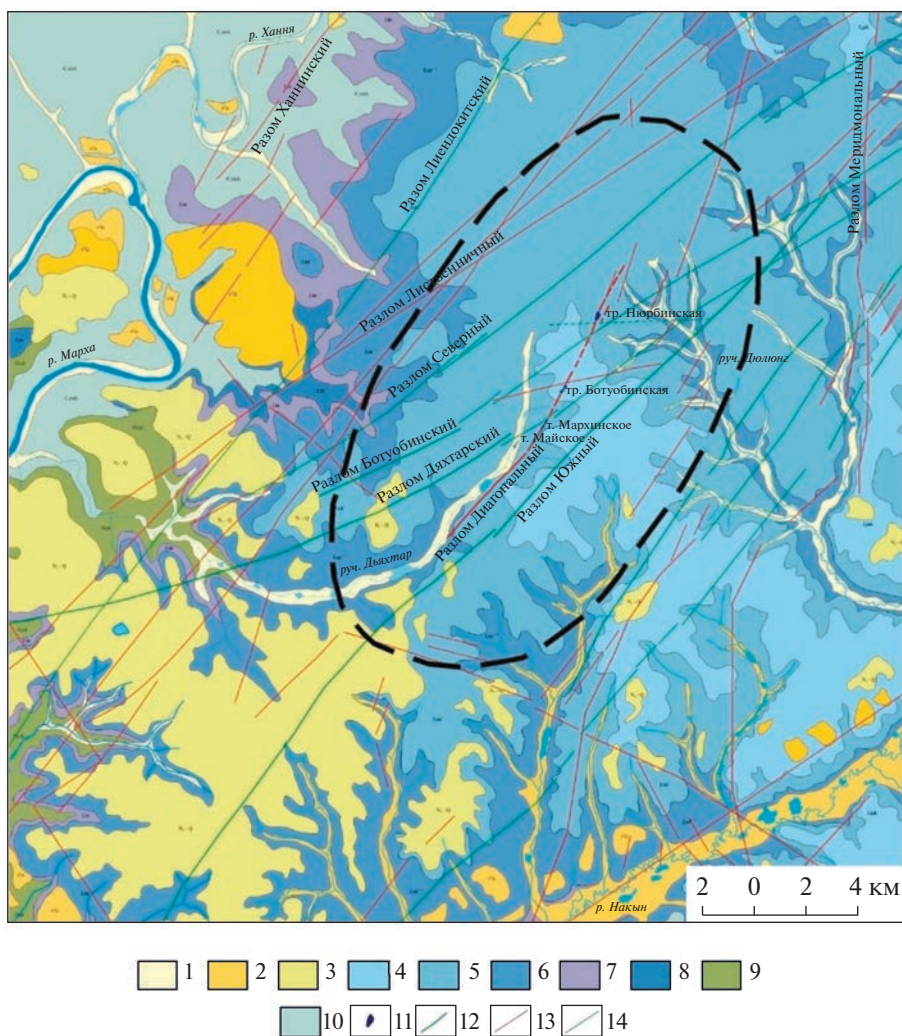
в ряде проб, отобранных из магматических пород Накынского поля (Киселев и др., 2004). Так, в до-кимберлитовых дайках базитов из 11 анализов в двух пробах содержание скандия составило (г/т) 331 и 400, в силах в 3 из 4 анализов – 369, 372 и 407; в посткимберлитовых базитах трубки Нюрбинская из 12 проб в 5 случаях – 366, 423, 424, 431, 437, 480; в монцит-порфирах той же трубки в трех проанализированных пробах оно составило 181, 199 и 479.

Концентрационные аномалии скандия в дяхтарской свите локализованы в узлах пересечения разломов, которые, в том числе, выполнены среднедевонскими дайками и эруптивными брекчиями основного состава (фиг. 3). Эти тела базитов могли быть локальными источниками повышен-

ных концентраций скандия при формировании по ним кор выветривания.

По РФА анализам 9808 проб, взятых из пород дяхтарской толщи Накынского поля, средние содержания скандия составили 14.25 г/т, в 938 пробах они превысили 30 г/т, в 132 оказались больше 50 г/т. Абсолютное большинство проб с аномальными концентрациями скандия в дяхтарской толще представлено глинами. В табл. 1 приведены результаты анализов, где содержание скандия в дяхтарской толще превышает 100 г/т.

Дяхтарская толща сложена преимущественно глинистым материалом монтмориллонит-гидро-слюдистого состава с обломками подстилающих карбонатных пород – осадками ближнего сноса и переотложения материала кор выветривания (Никулин, Савко, 2000; Граханов, 2010). В ее раз-

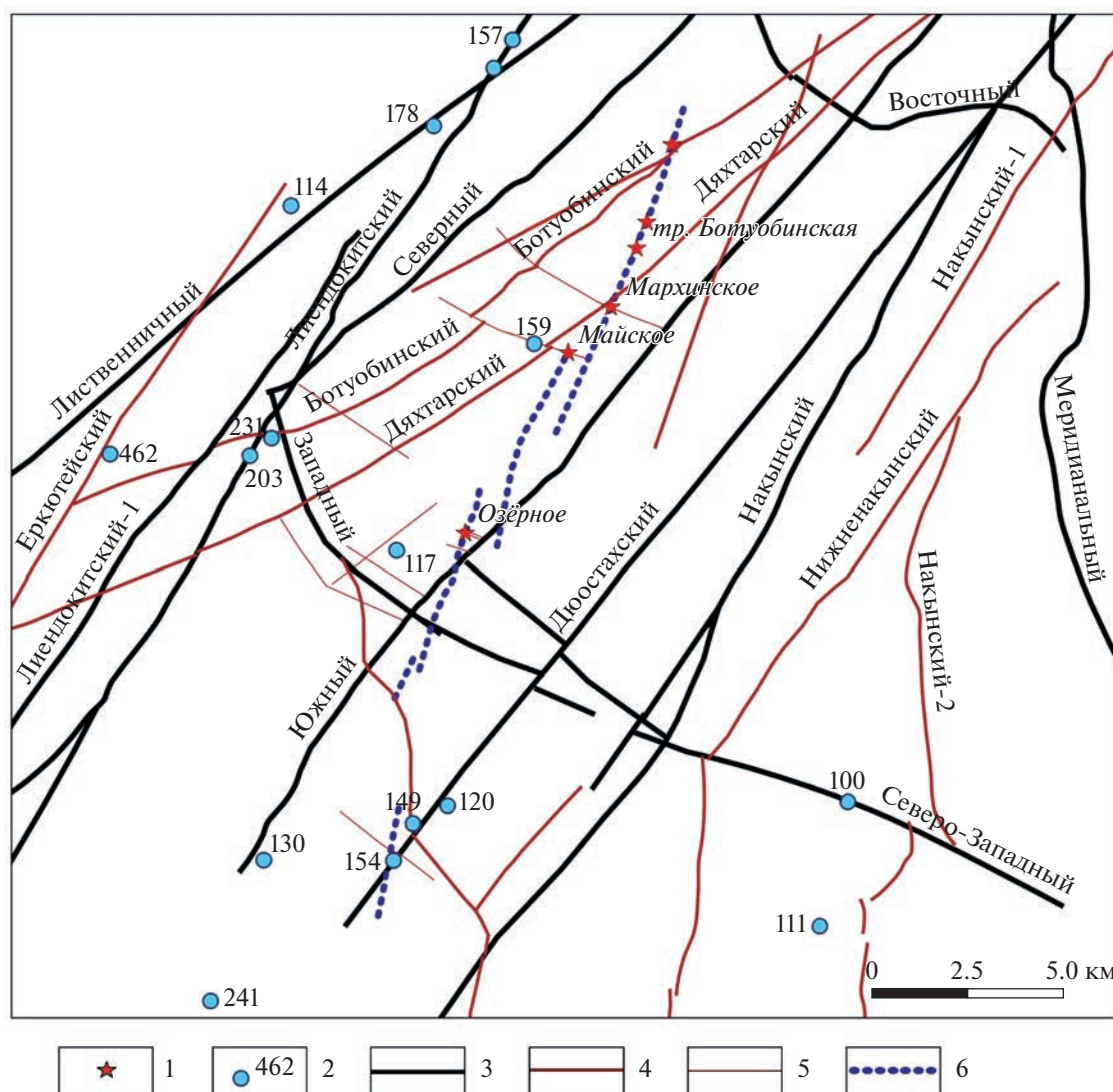


Фиг. 2. Геологическая карта Накынского поля (Никулин и др., 2009). 1 – четвертичные отложения (Q_{IV}); 2 – аллювиальные четвертичные (a_2Q_{II} и a_3Q_I); 3 – неоген-четвертичные (N_2-Q); 4 – якутская свита (J_{2jak}); 5 – сунтарская свита, верхняя пачка (J_{1sn4}); 6 – сунтарская свита, нижние пачки (J_{1sn1-3}); 7 – тунгская свита (J_{1tn}); 8 – укугутская свита (J_{1uk}); 9 – олондинская свита (O_{1ol}); 10 – мархинская свита (E_{3mrh}). Среднепалеозойские интрузивные образования: 11 – кимберлитовые тела (iPZ_2); 12 – дайковые тела основного состава ($v\beta PZ_2$); 13 – разрывные нарушения; 14 – разломы, выполненные дайками основных пород. Пунктиром показан контур Накынского поля (Костровицкий и др., 2015)

разрезах преобладают существенно глинистые породы и выделены следующие типы отложения (Никулин, Савко, 2009; Граханов, 2010): русловые, в том числе конусов выноса и внутрикарстовых временных водотоков; делювиальные – пологих склонов и их подножий; проточных озер; застойных, часто зарастающих вторичных водоемов поймы. В полных разрезах мощность толщи колеблется от 17–20 до 40–85 м. Характерно, что в верхней части разрезов толщи отмечаются наложенные в виде пятен и прожилков гидроксиды железа. Подобные выделения отмечены и в подстилающем элювии триасового возраста (Никулин, Савко, 2009). Эти факты указывают на процессы древнего грунтового окисления.

В центральной части Накынского кимберлитового поля закартированы Дюлюнг-Дяхтарская и Уолбинская депрессии дяхтарского времени. В Дюлюнг-Дяхтарской впадине сосредоточены крупная Нюрбинская алмазная палеороссыпь и коренные месторождения и рудопроявления алмазов (Граханов и др., 2007). Повышенные концентрации скандия (выше 100 г/т) расположены преимущественно на палеоводоразделах Дюлюнг-Дяхтарской впадины. Пробы с аномальными концентрациями скандия (>100 г/т) отобраны с глубин от 63 до 85.5 м и по большей части представлены глинами.

В целом в Накынском кимберлитовом поле скважины, вскрывшие в дяхтарской толще повышенные концентрации скандия, расположены в



Фиг. 3. Положение концентрационных аномалий скандия в разломных структурах Накынского поля. 1 — известные кимберлитовые тела; 2 — разрезы дяхтарской толщи, в которых содержание Sc выше 100 г/т; 3–6 — осевые зоны разрывных нарушений, выделенные по данным магниторазведки, сейсморазведки и картирования микротектонических нарушений: 3 — высокого порядка, 4 — среднего порядка, 5 — низкого порядка, 6 — сегменты рудоконтролирующего Диагонального разлома.

северном, западном и южном обрамлении отмеченных впадин и в основном располагаются на удалении более 10 км от алмазоносных кимберлитов. В плане они обрамляют линейную зону, к которой тяготеют алмазоносные кимберлиты (фиг. 4).

Среди ряда рудных аномалий скандия выделяются три участка, внутри которых они прослежены на расстояние свыше километра. Эти участки локализованы в узлах пересечения Лиендокитского, Западного, Северного, Ботубинского и Дюостахского разломов. На одном из них вскрыт концентрационный ореол скандия протяженностью около двух километров и шириной порядка 500 м, расположенный на юго-западе Накынского поля (фиг. 5). Участок расположен в узле пересечения крупных Дюостахского и Западного разломов,

выполненных девонскими дайками основного состава. По нашим данным, в центр этого узла проецируется Диагональный разлом, контролирующий тела алмазоносных кимберлитов. Следует учитывать также, что именно в разломах северо-восточного простирания в Накыньском поле и узлах их пересечения с другими нарушениями сосредоточены трубки взрыва щелочно-базитового состава (Киселев и др., 2004 и др.).

Ореол повышенных концентраций скандия вытянут вдоль Дюостахского нарушения. Его длина до 3 км и ширина до 1.5 км определяет возможность прогнозирования здесь месторождения скандия. Следует отметить его асимметрию. На северо-запад концентрации скандия уменьшаются плавно, на юго-восток — резко. Это можно свя-

Таблица 1. Аномальные концентрации скандия (выше 100 г/т) в породах дяхтарской толщи Накынского поля

№ пп	№ скважины	Глубина, м	Порода	Содержания Sc, г/т
1	340-345	77	Алевролит	241.1
2	364-3	93.9–98.8	Глина	130.2
3	364-2	74–79	Глина алевритистая	112.3
4	364-2	74	Глина карбонатная	100.6
5	390-341	62.9	Глина алевритистая	153.7
6	396-472	52.4	Глина алевритистая	462.5
7	396-472	42.4	Глина алевритистая	133.6
8	396-472	37.4	Глина алевритистая	130.2
9	396-472	32.4	Глина алевритистая	107.7
10	400-347	75–76	Глина	149.4
11	400-347	80.5–86.5	Глина	107.2
12	400-347.5	78	Глина	103.1
13	410-345	75	Глина	119.8
14	428-448	72.7	Глина алевритистая	203.4
15	428-448	77.7	Глина алевритистая	199.7
16	428-448	87.7	Глина алевритистая	141.2
17	428-448	82.7	Глина алевритистая	115.1
18	436-448	70.7	Глина	231.3
19	460-255	47.7	Песчаник	111.1
20	464-383.2	106.4–111.6	Глина	151.1
21	478-488	49.7	Глина алевритистая	114.4
22	490-270	100	Глина	100.3
23	520-484	58–63	Глина	178.0
24	520-484	48–53	Глина	129.5
25	520-484	73–78	Глина	124.0
26	542-486	49.3–54	Глина	268.1
27	Ан Vtem N-54/15f	64.5–67.5	Глина	116.8

Примечание. Анализы выполнены в ЦАЛ ВГРЭ АК АЛРОСА (ПАО)

зять с более пологим палеорельефом к северо-западу от дайки габбро-долеритов, выполняющей Дюостахский разлом. В разрезе дяхтарской толщи концентрации скандия ассоциируют с заметно повышенными концентрациями ванадия, кобальта, никеля, лантана и церия (фиг. 6).

Вторая группа сближенных на площади концентраций скандия расположена на западе Накынского кимберлитового поля в узлах пересечения Лиендокитского, Северного, а также Западного, Ботубинского и Лиендокитского разломов (фиг. 7).

Здесь следует отметить серию из четырех скважин, расположенных по широте в узлах пересечения упомянутых разломов, в которых содержания скандия превышают 200 г/т. Например, в скважине 396–472, в которой в четырех пробах, отобранных с глубин 30.4, 37.4, 42.4 и 52.4 м и характеризующих пачку в 22 м, содержания скандия составили соответственно 107.7, 130.2, 133.7 и 462.5. При этом следует подчеркнуть, что рудные концентрации скандия в скважине 420–456 отмечены не в дяхтарской толще, а в подстилающей коре выветривания, развитой как по карбонатным породам ордовика, так и базитам дайки (фиг. 8).

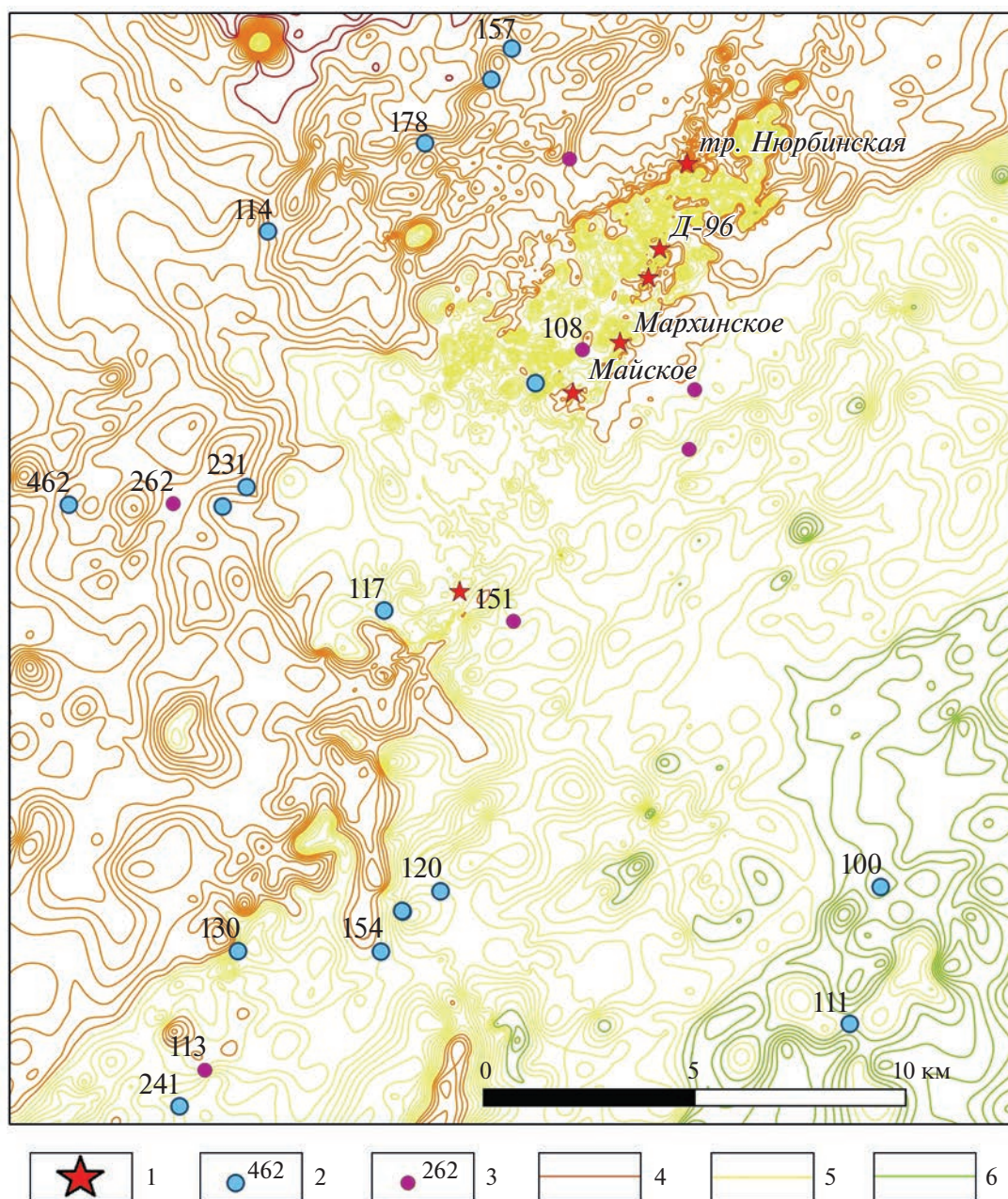
То есть на данном участке отмечаются повышенные концентрации скандия как *in situ*, так и в переотложенной коре выветривания. При этом ширина ореола концентраций скандия выше 100 г/т

превышает четыре км, что сопоставимо с участком Буранный на Томторском комплексном месторождении, где скандий наряду с ниобием и REE образует промышленные скопления в рыхлых мезозойских отложениях озерной палеодепрессии (Кравченко и др., 1990; Лапин и др., 1991; Коноплев и др., 1995; Лапин, 1995; Lapin and al., 2016; Толстов и др., 2015).

ОБСУЖДЕНИЕ

В зону гипергенеза скандий поступает, освобождаясь, главным образом, из железомagneзических минералов, особенно из пироксенов и амфиболов, и активно сорбируется глинистыми минералами монтмориллонитовой и каолинитовой группы и гидроксидами железа (Wang et al., 2021). По этой причине скандий в экзогенных условиях способен накапливаться в сорбированном состоянии.

Имеются разные представления об экзогенной миграции и накоплении скандия в корах выветривания. Так, считается, что Sc при образовании кор выветривания ведет себя как малоподвижный элемент (Янин, 2007). Его вынос из элювия не превышает 30–35% от исходного содержания в субстрате. Обычно вверх по разрезу коры выветривания возрастают как общее содержание скан-

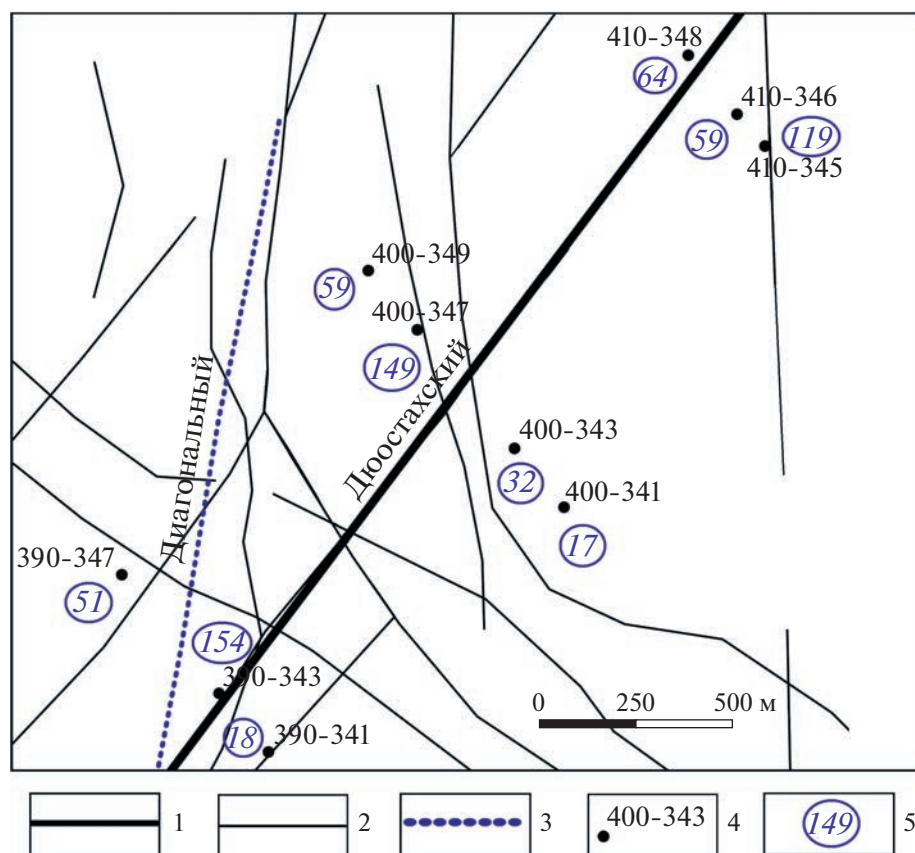


Фиг. 4. Локализация проб с повышенными концентрациями скандия в дяхтарской толще и триасовой коре выветривания в обрамлении линейных кустов алмазоносных кимберлитов Накынского поля на фрагменте карты стратоизогипс кровли нижнего палеозоя (по данным ВГРЭ). 1 – известные кимберлитовые тела; 2–3 – содержания Sc выше 100 г/т: 2 – в дяхтарской толще, 3 – в отложениях коры выветривания T_{2-3} ; 4–6 – значения стратоизогипс кровли нижнего палеозоя: 4 – 162–216 м, 5 – 108–162 м, 6 – 54–108 м.

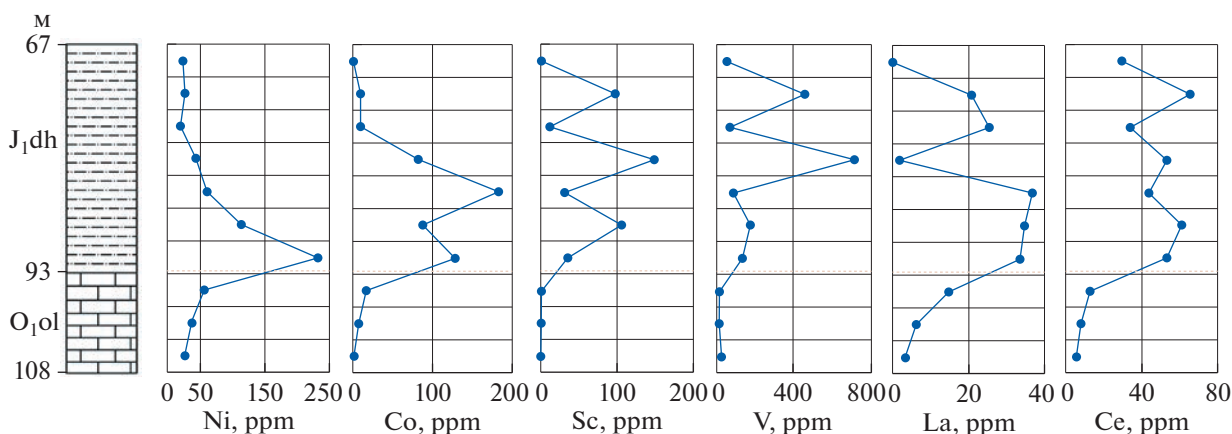
дия, так и его содержание в глинистой фракции. С другой стороны, имеются факты о дальнем переносе Sc и его соосаждении вместе с ураном, что показано на примере урановых месторождений Хиагдинского урановорудного поля Витимского плато (Добыча урана..., 2022).

В связи с установленными нами повышенными концентрациями Ni, Co, Sc, V, La и Ce в разрезе дяхтарской толщи, надо отметить, что ано-

мальные концентрации названных элементов характерны и для рудопроявления скандия в коре выветривания позднедевонско-раннекаменноугольного возраста, развитой по кимберлитам Сюльдюкарского поля (Игнатов и др., 2022), а также в месторождениях скандия в латеритах по ультрабазитам в Австралии и Новой Каледонии (Быховский и др., 2019; Teitler et al., 2019; Chasse et al., 2017). В них совместно со скандием отме-



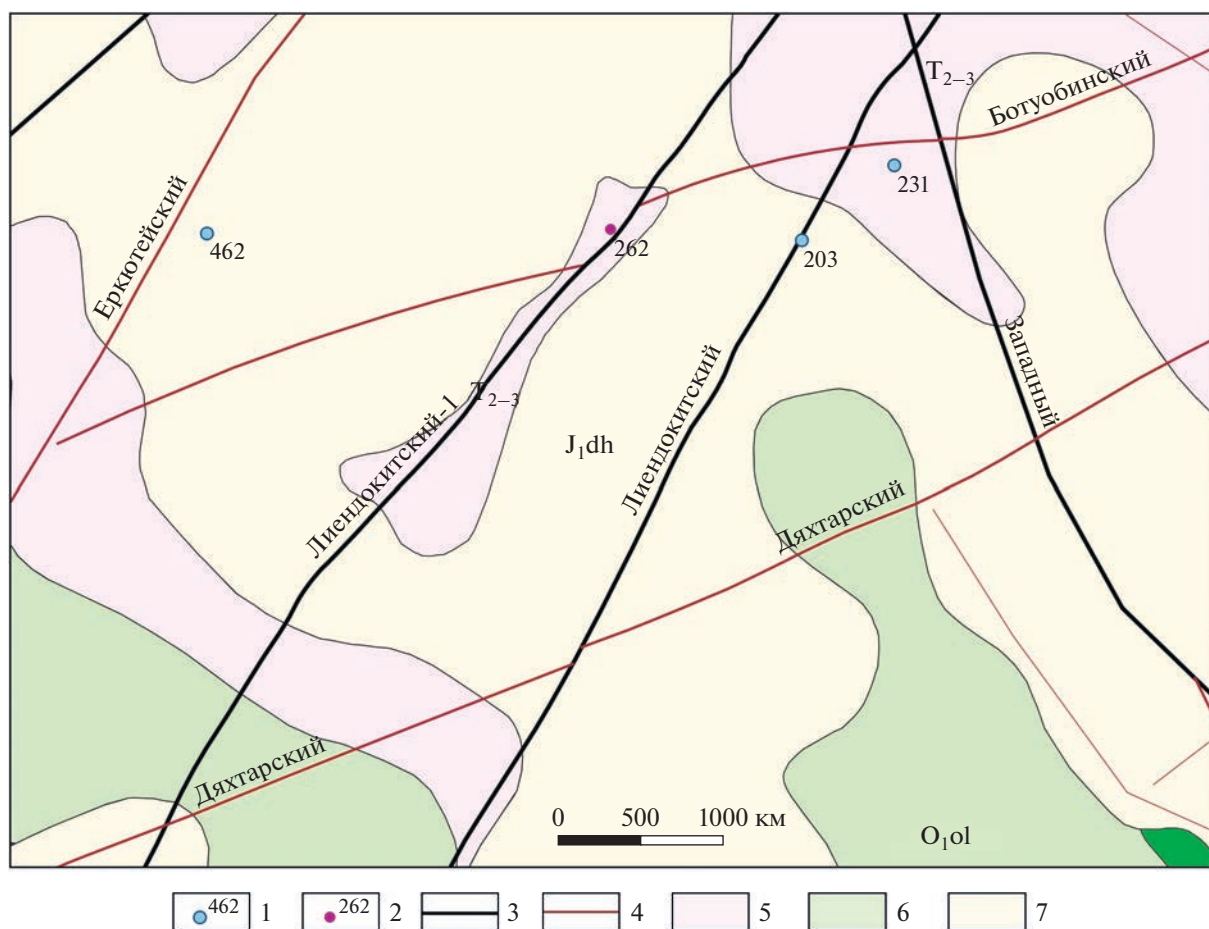
Фиг. 5. Рудопроявление скандия в глинах дяктарской толщи в узле пересечения Западного, Дюстахского и Диагонального разломов Накынского поля с условным центром у скв. 400-347. 1 – осевая зона Дюстахского разлома, 2 – разломы второго порядка, 3 – фрагмент Диагонального кимберлитоконтролирующего разлома, 4 – номер поисковой скважины, 5 – содержания Sc в г/т.



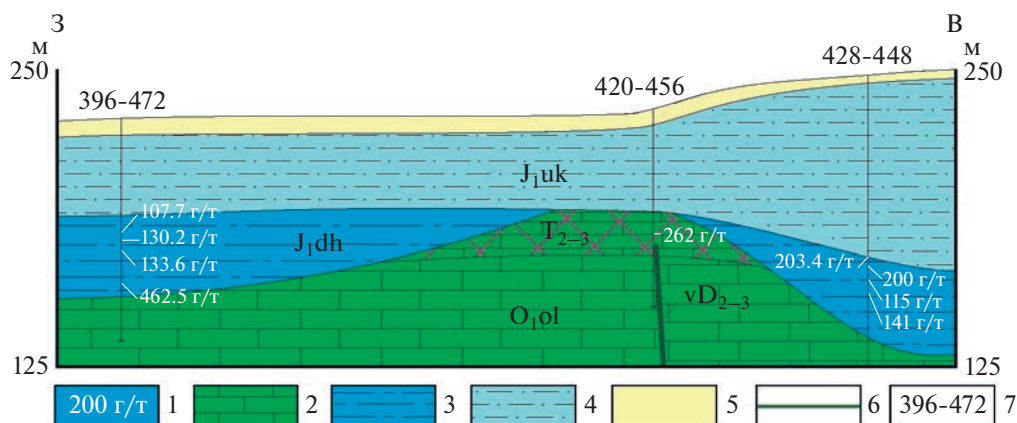
Фиг. 6. Распределение Ni, Co, Sc, V, La, Ce по скважине 400–347 (результаты РФА по пробам, отобраным геологами ВГРЭ), вскрывающей разрез коры выветривания в центральной части рудопоявления скандия в Накыньском поле. O_{1ol} – известняки олдондинской свиты нижнего ордовика, J_{1dh} – преимущественно глинистые отложения дяктарской толщи нижней юры.

чены рудные скопления кобальта и никеля. В то же время эти элементы являются маркерами ультрамафитов, что может указывать на вероятное наличие кимберлитового тела на участке данного рудопоявления.

Значительное число проб с повышенными концентрациями скандия и ряда сопутствующих элементов предопределяют большой поисковый потенциал на скандий Накыньского поля. По всей видимости, скандий и другие металлы накопи-



Фиг. 7. Концентрации скандия на литолого-фациальной схеме отложений подошвенных горизонтов дяхтарской толщи и коры выветривания (по данным ВГРЭ). 1–2 – содержания Sc выше 100 г/т: 1 – в дяхтарской толще, 2 – в коре выветривания T_2-J_3 ; 3–4 – разломы высокого (3) и среднего (4) порядков; 5–7 – образования, выходявшие на поверхность в дяхтарское время: 5 – кора выветривания T_{2-3} , 6 – карбонатные породы ордовика, 7 – делювиальные отложения дяхтарской толщи.



Фиг. 8. Широтный геологический профиль по линии скважин 396-472–420-456–428-448 участка с концентрациями скандия Накынского кимберлитового поля. Отношение вертикального и горизонтального масштабов 1 : 250; 1 – содержание скандия в г/т; 2 – известняки олдондинской свиты; 3 – глины дяхтарской толщи; 4 – алевролиты и алевропесчаники укугутской свиты; 5 – четвертичные отложения; 6 – дайка девонских долеритов; 7 – номер скважины. Штриховкой показана захороненная кора выветривания.

вались здесь в три этапа: во время поднятий в позднем девоне—раннем карбоне при формировании среднепалеозойских кор выветривания; в позднем триасе при образовании раннемезозойских кор выветривания и их ближнем переотложении; в позднетриасово-раннеюрское время — при инфильтрации агрессивных по отношению к скандию сульфатных окислительных грунтовых вод и его осаждении в глинах на щелочно-сорбционном барьере.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе многочисленных данных рентгенофлуоресцентных анализов, частично продублированных ICP MS методами, в Накынском кимберлитовом поле Якутии выявлены перспективные рудопоявления скандия с содержаниями выше 100, достигающими максимума 462.5 г/т.

Повышенные концентрации скандия локализованы в глинах позднетриасово-раннеюрской дяхтарской толщи, представленных материалом переотложенных кор выветривания. Они залегают на глубинах до 90 м и перекрыты морскими отложениями юрского возраста. Особенно важно, что выделенные участки расположены на ближних флангах Накынского кимберлитового поля, в пределах которого осуществляется промышленное освоение коренных месторождений алмазов, а повышенные концентрации скандия сосредоточены во вскрышных отложениях. Именно эти участки могут оказаться экономически ценными месторождениями, поскольку высокие концентрации скандия расположены непосредственно в пределах действующего промышленного предприятия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного фонда (грант № 23-27-00280).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Быховский Л.З., Потанин С.Ж., Котельников Е.И., Ануфриева К.И. и др. Редкоземельное и скандиевое сырье России // Минеральное сырье. М.: ВИМС, 2018. № 31. С. 216 с.
- Граханов О.С. Строение, состав и условия формирования раннемезозойских погребенных россыпей алмазов Средне-Мархинского района Западной Якутии: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Мирный, 2010.
- Добыча урана подземным выщелачиванием в криолитозоне. Под ред. И.Н. Солодова. М. ZetaPrint, 2022. 183 с.
- Зинчук Н.Н. Коры выветривания и вторичные изменения кимберлитов Сибирской платформы. Новосибирск. Изд-во Новосибирского ун-та. 1994. 240 с.
- Игнатов П.А., Еременко Р.У., Толстов А.В., Овчинников И.М. Перспективы выявления месторождений скандия в Якутской алмазоносной провинции // Горный журн. 2022. № 7. С. 12–21.
- Киселев А.И., Егоров К.Н., Чернышов Р.А., Чашухин А.В., Яныгин Ю.Т. Проявления флюидно-взрывной дезинтеграции базитов в Накынском кимберлитовом поле (Якутская алмазоносная провинция) // Тихоокеанская геология. 2004. Т. 23. № 1. С. 97–104.
- Коноплев А.Д., Толстов А.В., Васильев А.Т., Нечелюстов Г.Н., Кузьмин В.И., Скляднева В.М., Дубинчук В.Т., Коноплева Е.В., Сидоренко Г.А. Особенности локализации редкометального оруденения на месторождении Томтор // Редкометально-урановое рудообразование в осадочных породах. Сб. научных трудов. М., 1995. С. 223–241.
- Кравченко С.М., Беляков А.Ю., Кубышев А.И., Толстов А.В. Скандиево-редкоземельно-иттриево-ниобиевые руды — новый тип редкометального сырья // Геология рудн. месторождений. 1990. Т. 32. № 1. С. 105–109.
- Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Добрецов Н.Л., Толстов А.В., Щербов Б.Л., Карманов Н.С., Герасимов Е.Ю., Брянская А.В. Главные рудообразующие минералы аномально богатых руд месторождения Томтор (Арктическая Сибирь) // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 6. С. 1080–1115.
- Лапин А.В., Толстов А.В. Окислительный и восстановительный этапы формирования зоны гипергенеза карбонатитов и их рудоносность // Геология рудн. месторождений. 1991. Т. 33. № 4. С. 81–91.
- Никулин И.И., Савко А.Д. Литология алмазоносных нижнеюрских отложений Накынского кимберлитового поля (Западная Якутия) // Тр. НИИ геологии ВГУ. Воронеж: Воронежский государственный ун-т, 2009. № 56. 134 с.
- Проценко Е.В. Структурно-тектонические закономерности локализации алмазоносных кимберлитовых полей в пределах Вилуйско-Мархинской минерагенической зоны (Западная Якутия): автореферат дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: ЦНИГРИ, 2020.
- Толстов А.В., Лапин А.В., Похиленко Н.П., Овчинников К.В. Скандий и иттрий Томторского рудного поля // Цветная металлургия. 2015. № 4. С. 37–43.
- Янин Е.П. Скандий в окружающей среде (распространенность, техногенные источники, вторичные ресурсы) // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. 2007. № 8. С. 70–90.
- Chasse M., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Calas G. Scandium speciation in a world-class lateritic deposit // Geochem. Perspect. Lett. 2017. V. 3. P. 105–114.
- Lapin A.V., Kulikova I.M., Tolstov A.V. Distribution of REE, Y, Sc, and Th in the unique complex Rare-metal ores of the Tomtor deposit // Geochemistry International. 2016. T. 54. № 12. P. 1061–1078.
- Teitler Y., Cathelineau M., Ulrich M., Ambrosio J.P., Munoz M., Sevine B. Petrology and geochemistry of scandium in New Caledonian Ni-Co laterites // J. Geochemical Exploration. 2019. V. 196. P. 131–155.
- Wang Zhenchao, Li Yan Hei Martin, Liu Ray Ze-Rui, Zho U. Mei-Fu Scandium: Ore deposits, the pivotal role of magmatic enrichment and future exploration // Ore Geol. Rev. 2021. V. 128. Paper 103906. P. 1–15.
- Williams-Jones A.E., Vasyukov O.V. The Economic Geology of Scandium, the Runt of the Rare Earth Element Litter // Econ. Geol. 2018. V. 113. № 4. P. 973–988.